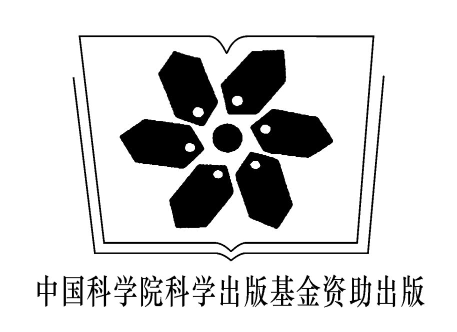


中国科学院科学出版基金资助出版

现代化学基础丛书 3

现代催化原理

吴 越 杨向光 著

科 学 出 版 社
北 京

内 容 简 介

本书在平衡态热力学的基础上，总结了催化作用中的一些普适性规律和动力学研究进展的特点，并以众所周知的 L-H 和 R-E 催化作用机理为例，演绎并给出了各自的表面动态学理论表达式。

根据反应物种(原料、产物、催化剂)在催化过程中分子内部各种模式能量的变化，揭示了吸附和催化基元步骤以及反应物种和催化剂之间能量交换过程的特点；介绍了表面激发物种的弛豫、减活和寿命等现代概念和实验数据。

根据非平衡态热力学原理，确认催化过程中某些步骤热力学上的非平衡性，是产生诸如催化剂再构、速率振荡和共轭以及化学能的增强等一系列耗散结构的原因。以此为契机，探讨了在非平衡态热力学基础上建立新催化理论的可能途径。

本书可供吸附和催化领域以及从事表面现象研究的科研工作者使用，也可供高等学校的教师、研究生和其他高年级学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代催化原理/吴越，杨向光著.—北京：科学出版社，2005
(现代化学基础丛书)

ISBN 7-03-014580-1

Ⅰ.现… Ⅱ.①吴…②杨… Ⅲ.催化机理 Ⅳ.O643.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 132401 号

责任编辑：黄 海 吴伶伶 / 责任校对：宋玲玲
责任印制：钱玉芬 / 封面设计：王 浩

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 5 月第 一 版 开本：B5(720×1000)
2005 年 5 月第一次印刷 印张：29 1/2
印数：1—2 500 字数：595 000

定价：68.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈科印〉)

《现代化学基础丛书》编委会

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的1687年作为近代科学的诞生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而迅速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，并产生大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在20世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

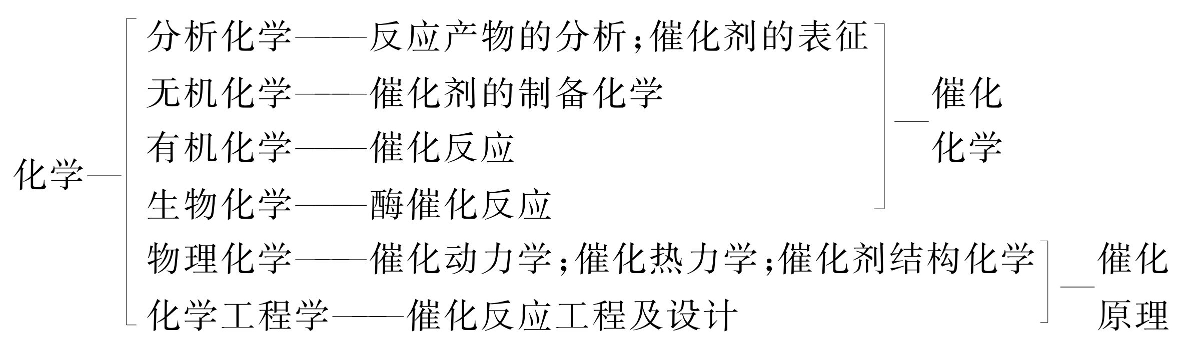
朱清时

2005年2月

前　　言

催化是一门发展中的理论和实践兼容并蓄的科学。它对生产和经济建设做出的贡献是人所周知的,而其理论的深邃,又是现代科学研究中向往的领域。可以预料,在将来的社会进步和可持续发展中,催化还将继续发挥无可估量的作用。

催化的基础是化学。它和化学中六个主要分支学科都有十分密切的关系:



催化,根据其化学内涵,可以概括地分为催化化学和催化原理两个分支学科。前者以开发“新”催化反应(工艺)和“新”催化剂为目标;后者则是为了阐明过程的化学本质。

自从1894年德国化学家W.Ostwald(1853～1932)给催化以科学定义以来的一个多世纪里,无论是广度还是深度,都有了巨大的发展。关于催化化学方面的进展,作者之一已在《催化化学(上,下册)》(增补重印版.北京:科学出版社,1998)一书中进行了详细阐述,本书只涉及催化原理的近期进展。

众所周知,传统的催化原理是以物理化学中的平衡态热力学、经典反应动力学和结构化学为依据的。形成这样的体系,至少已有50～60年历史,国内外都有颇多相关专著,而且已被催化工作者视为具有普适意义的工具,其重要性可见一斑。然而,近年来,在催化研究中遇到了一系列有待阐明和概括的问题,譬如说:

(1)催化反应体系中能量的交换和分配问题。任何化学反应在进行过程中,平衡的能量分布都会遭到破坏,这主要有两个原因:一是富能反应物种的消耗速率超过了补充速率;二是和能量的散失有关。如反应中多余的能量被用来激发产物分子内部自由度。任何一个催化反应至少包含一个强烈的放热步骤——化学吸附,大多数反应分子的吸附热每摩尔可以达几十千焦甚至上百千焦,这样大的能量能否和怎样用来激发吸附分子和固体(催化剂)的振动以及电子的自由度的呢?也就是说,通过表面的放热过程能否导致生成“激发分子”?所以,了解气体和固体相互作用时,放出能量的转移途径以及能量的分配是研究吸附和催化机理最重要的一个问题。

(2)与(1)相联系,激发物种的寿命、减活和反应性也是一个重要问题。

(3) 活性中心以及表面激发分子的浓度如何测定？又如何和催化反应机理的特点相关联？

(4) 反应过程中，中间步骤的平衡移动起何种作用？

另外，还有近年来在催化的原位研究中观察到的大量新的实验事实，如催化剂的再构现象、反应的振荡行为、吸附的发光作用、活性物种在表面上的非平衡迁移、催化腐蚀现象以及一个反应激发另一个反应等，都已无法用传统的、建立在宏观、静态视野之上的催化原理加以解释和概括。

除此之外，最近 30 年，在物理化学本身范畴内的动力学、热力学和物质结构的研究，也都有了长足的进展。譬如，反应动力学的研究，已经发展到了分子层次，开展了分子反应动态学的研究；热力学的研究也已从研究可逆平衡过程，扩展到不可逆非平衡态热力学的研究；利用量子化学探讨物质结构早已成为时尚，如此等等。这些成就也已在催化研究领域中有所反映。例如，量子化学技术和计算机成就相结合的进展，已能对多相催化中提出的更加切合实际的活性中心模型和复杂的反应网络进行量子化学计算。尽管如此，迄今为止，所有这些物理化学方面的成就都还未能在催化领域内引起广泛注意和普遍应用；当然，更谈不上已形成了共识。

综上所述，无论从催化研究本身，还是从物理化学发展，都有必要将原来的催化原理推向一个新的境界：本书就是从新的微观、动态的视野出发，根据当前物理化学的最新成就，在化学反应动态学和非平衡态热力学，包括耗散结构等在内的新的研究成果的基础上，试图对最新观察到的一些催化实验事实，做探索性的概括。希望不仅能达到在原来的基础上丰富催化原理的内涵以及在更高的层次上进行概括的目的，并且还能反映该学科现时代的特点。

全书共分十章：在第一章中，以平衡态热力学为依据，概括催化研究中已有的一些普适性规律；第二章在总结动力学研究和进展已有成就的基础上，通过仔细分析众所周知的俘获传输的和直接的两种表面反应动态学，为深层次地了解催化反应机理提供了科学依据；第三章介绍近年来在这个领域内应用的研究反应机理的动态方法，具有空间分辨能力的原位结构表征方法等一系列新的实验技术；第四、五章根据反应物种(原料、产物、催化剂)在不同能源作用下，分子内部各种模式能量的变化情况，揭示反应物种和催化剂之间能量交换过程，以及在激发和活化过程中吸附和催化等基元过程的特点，其中，作为沟通催化和链反应理论基础的化学能的增强作用，具有特别的意义；第六章专门讨论表面激发物种的减活过程，因为这是关系到过程能否进行的重要环节；第七章在对反应物种活化(第四、五章)和减活(第六章)过程详细了解的基础上，为了进一步说明表面激发物种可能的存在状态、弛豫和寿命等一系列重要现象，提供了一些与此相关的现代概念和实验数据；第八、九章详细介绍催化研究中，特别是在原位研究中观察到的一些新的实验事实，通过详细分析产生这些耗散结构的非平衡态条件，指出了催化剂的再构以及反应中的振荡等现象对催化作用的意义；在最后一章中，除了扼要介绍非平衡态热力学

的基础知识之外，明确指出催化过程中某些步骤在热力学上的非平衡性是产生耗散结构的根本原因；以此为契机，在非平衡态热力学的理论指导下，在总结、概括实验结果的基础上，探讨建立催化理论新途径的可能性。

本书得以付梓，中国科学院科学出版基金委员会、科学出版社给予了极大的资助和支持，谨志谢忱。

由于作者近年来才注意此方面的进展，所以，对资料的收集是否齐全，提出的问题是否确切，讨论是否深入、正确，叙述是否明晰，以及能否达到预期的目的等，都有待进一步完善，竭诚欢迎读者提出宝贵意见，不胜感激之至。

吴　越
杨向光　谨识

2004 年 5 月 10 日

目　　录

前言
第一章　从分子水平上理解和研究催化 …… (1)
　第一节　一些有显示度的例子 …… (1)
　　一、金属配合物催化剂 …… (1)
　　二、金属催化剂 …… (5)
　　三、氧化物催化剂 …… (9)
　　四、仿生催化 …… (13)
　第二节　以平衡态热力学为基础的催化中的普适性规律 …… (14)
　　一、催化剂不能影响一个反应的热力学平衡,只能改变到达平衡的速率(Ostwald 定义) …… (14)
　　二、可逆催化反应的总速率由正、反方向的反应速率的差所决定,同时随反应混合物远离其热力学平衡程度而增大(Horiuti 关系) …… (16)
　　三、线性自由能关系(Sabatier 规则) …… (19)
　　四、催化中的吸附作用(Langmuir 吸附等温线) …… (22)
　参考文献 …… (35)
第二章　表面反应动力学和动态学 …… (38)
　第一节　从动力学研究到动态学研究 …… (38)
　　一、宏观反应动力学 …… (39)
　　二、微观反应动力学(分子反应动态学) …… (43)
　　三、表面分子反应动态学 …… (46)
　第二节　动力学模型的公式化 …… (64)
　　一、反应网络的选择 …… (66)
　　二、速率常数的估算 …… (67)
　第三节　表面反应动态学 …… (73)
　　一、引言 …… (73)
　　二、直接的和俘获传输的表面反应 …… (73)
　　三、表面反应速率的过渡态理论 …… (76)
　　四、俘获传输的表面反应 …… (84)
　　五、提要 …… (89)
　第四节　表面反应能量学 …… (90)
　参考文献 …… (97)

第三章　研究方法 ……………………………………………………………… (101)
第一节　反应机理的动态研究方法 ……………………………………… (102)
一、束法 ……………………………………………………………………… (102)
二、激光方法 ………………………………………………………………… (111)
三、研究激发分子减活的射流法 ………………………………………… (115)
第二节　表面结构的原位表征方法 ……………………………………… (118)
一、无空间分辨技术 ……………………………………………………… (118)
二、空间分辨技术 ………………………………………………………… (118)
三、原子尺度的实验 ……………………………………………………… (119)
四、微观结构 ………………………………………………………………… (121)
第三节　原位瞬(过渡)态催化研究 ……………………………………… (122)
一、引言 ……………………………………………………………………… (123)
二、原位瞬态实验方法 …………………………………………………… (125)
参考文献 ……………………………………………………………………… (140)
第四章　反应分子的活化:分子束和表面的相互作用 ………………… (145)
第一节　分子束和吸附分子的散射动态学 ……………………………… (145)
一、单一能量的原子束 …………………………………………………… (145)
二、单一能量分子束,平动能量(T-V_s 变换)的变化 ………………… (146)
三、转动能(R-V_s 交换)的变化 ……………………………………… (148)
四、振动激发(V-V_s 交换)的变化 …………………………………… (151)
第二节　能量不同的分子束和表面相互作用的动态学 ………………… (152)
一、平动能(T-V_s 交换)的影响 ……………………………………… (152)
二、转动能(R-V_s 交换)的影响 ……………………………………… (157)
三、振动能(V-V_s 交换)的影响 ……………………………………… (157)
第三节　表面上化学和催化反应的激发 ………………………………… (161)
一、分子束向表面传能以激发反应 ……………………………………… (161)
二、选择激发 ………………………………………………………………… (163)
第四节　催化反应产物中的能量分布 …………………………………… (168)
一、原子的催化再结合 …………………………………………………… (168)
二、催化氧化 ………………………………………………………………… (172)
三、其他催化反应 ………………………………………………………… (176)
参考文献 ……………………………………………………………………… (180)
第五章　化学能的增强作用 ……………………………………………… (186)
第一节　实现化学能增强的条件 ………………………………………… (186)
一、增强作用的基本定义和机理 ………………………………………… (186)
二、增强作用的发生 ……………………………………………………… (187)

三、增强效率的数值评估 …… (191)
第二节 催化中的链反应机理和化学能的增强作用 …… (192)
参考文献 …… (198)
第六章 激发分子的多相减活 …… (200)
第一节 振动激发分子的多相减活 …… (200)
一、研究方法 …… (200)
二、金属表面上的减活 …… (205)
三、半导体表面上的减活 …… (210)
四、氯化钠(NaCl)和聚四氟乙烯表面上的减活 …… (212)
五、CO_2 分子晶体上的减活 …… (213)
第二节 电子激发物种的多相减活 …… (220)
一、氩 $^3P_{0,2}$ 在石英上的减活 …… (222)
二、氮 $A^3\Sigma_u^+$ 在石英和镍上的减活 …… (227)
三、单态氧的减活 …… (232)
四、在 CO 催化氧化进程中，单态氧在铂上的减活，单态氧的表面减活法(SDSO) …… (241)
第三节 激发物种多相减活的动力学机理 …… (244)
参考文献 …… (249)
第七章 催化剂表面上的激发分子 …… (254)
第一节 前体和非平衡扩散 …… (254)
一、吸附和催化中有关前体的概念 …… (254)
二、吸附物种的迁移 …… (258)
第二节 激发分子在催化剂表面上的寿命 …… (267)
一、振动激发态分子的生成概率和寿命 …… (267)
二、表面上振动激发态分子的实验寿命 …… (273)
三、表面上电子激发分子的实验寿命 …… (276)
参考文献 …… (277)
第八章 催化剂的非平衡状态 …… (280)
第一节 多相催化剂的非平衡状态 …… (280)
一、吸附和催化中的非平衡电子传输 …… (281)
二、氧化催化剂近表面层的非平衡状态 …… (284)
第二节 催化中的相变 …… (290)
一、在稳定的催化条件下，有关相变的可能性 …… (291)
二、二维相的相变及其在催化中的作用 …… (294)
三、相变点附近的催化 …… (304)
四、多个相组成的催化剂 …… (306)

参考文献…………………………………………………………………………（317）
第九章　催化中的振荡反应……………………………………………………（321）
第一节　基本原理……………………………………………………………（322）
第二节　均相催化中的化学振荡……………………………………………（333）
第三节　多相催化中的振荡反应……………………………………………（334）
一、引言 ………………………………………………………………………（334）
二、表面反应的模拟 …………………………………………………………（337）
三、CO 的催化氧化 …………………………………………………………（339）
四、氧化氮（NO）的催化还原 ………………………………………………（349）
五、空间瞬时花样——化学波的形成 ………………………………………（353）
六、混沌行为 …………………………………………………………………（364）
参考文献…………………………………………………………………………（368）
第十章　在非平衡态热力学的基础上探索建立催化理论的新途径……………（374）
第一节　非平衡态热力学简介………………………………………………（374）
一、可逆过程和热力学第二定律……………………………………………（374）
二、平衡结构和 Boltzmann 有序原理 ………………………………………（376）
三、热力学面临的挑战：自组织现象 ………………………………………（377）
四、非平衡、非线性和耗散结构 ……………………………………………（380）
五、非平衡态热力学基础 ……………………………………………………（381）
第二节　非平衡态热力学在化学反应中的应用……………………………（392）
一、反应进度和 de Donder 反应亲和力 ……………………………………（392）
二、线性非平衡态热力学 ……………………………………………………（395）
三、非线性、非平衡态热力学 ………………………………………………（397）
第三节　催化过程中的非平衡态热力学……………………………………（402）
一、催化中的非平衡过程 ……………………………………………………（402）
二、动力学-热力学接合分析 …………………………………………………（405）
三、用 de Donder 关系分析催化反应和催化剂的非平衡态 ………………（412）
参考文献…………………………………………………………………………（440）
附录………………………………………………………………………………（443）
一、基础常数和转换因子 ……………………………………………………（443）
二、常用数学表示式 …………………………………………………………（444）
三、英文缩写词汇 ……………………………………………………………（445）
索引………………………………………………………………………………（449）

第一章　从分子水平上理解和研究催化

开发一个催化剂或工艺一向被认为是主要凭借经验,“催化”被视为一种“技艺”。但是,近20年间,由于在催化研究中广泛而成功地应用现代动力学、光谱和表面科学技术,人们已普遍地认识到催化科学已从现象的探索过渡到在分子水平上的研究,而且已获得了相当大的进展。作者之一在《催化化学》一书中曾介绍过此方面的成就[1],但从分子水平高度列举的例子不多,且显示度也不很够。下面将以近年来这个领域内取得显著进展又有明显显示度的研究结果为例,进一步阐述从分子水平理解和研究催化的问题。

第一节　一些有显示度的例子

一、金属配合物催化剂

通过许多国家科学家之间的努力,一些小分子(H_2、CO、O_2 和 N_2 等)的活化以及有机物分子中 C—H 键和 C—C 键的活化中的某些关键的基元步骤已被阐明,例如:

(1) 反应物被氧化加成到金属原子上。

(2) 反应产物从金属原子还原消除脱离。

重要的是把金属原子配位界内的原子和化学键重排分类,通过对引入配体后可能形成的金属配合物,列出一系列基元重排并估算出这些重排的热力学和动力学特点,已有可能有意识地设计出新催化反应或者已知反应的新催化剂[1]。

1. 均相催化

利用这一战略预先设计而后在实验中确实观察到的典型例子见图1-1所示。H_2O 和 CO 共轭共氧化至 H_2O_2 和 CO_2 的催化循环反应如下[2]

$$H_2O + O_2 + CO \longrightarrow H_2O_2 + CO_2$$

此反应的依据是 Pd(Ⅱ)配位的羟基具有氧化烯烃的能力。取代所用的烯烃,用一个可被氧化的底物 CO,如图1-1所示反应机理的第一步中,配体 OH 即可将 CO 氧化成 CO_2,并在还原消除过程中形成 Pd^0 的配合物。第二步是 Pd^0 配合物的氧化加成,生成由 O_2^{2-} 配位的产物,后者已具有过氧化氢的骨架。当用 H_2O 质子化时,在接续的催化循环过程中,进行配体取代反应,产物 H_2O_2 从 Pd(Ⅱ)的配位界放出。注意,图1-1示出的反应乃是一个均相的双相催化的例子,其中几个步骤在水相中进行,而另一些步骤则在 CH_2Cl_2 相中进行。

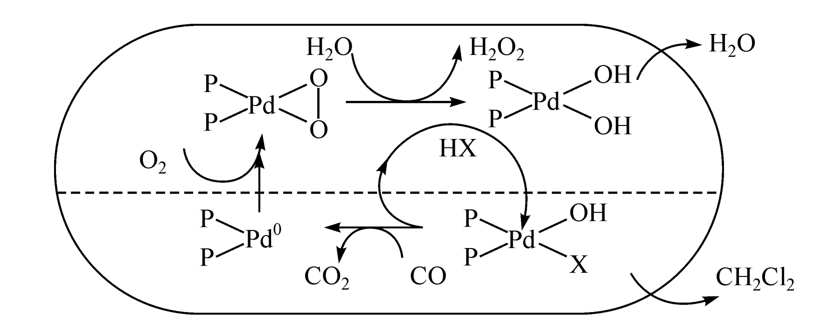


图 1－1　H_2O 和 CO 共轭共氧化至 H_2O_2 和 CO_2 的催化循环[2]

2．烯烃聚合

一个富有显示度的例子是由许多国家的科学家在分子水平上进行的有关烯烃聚合领域里的研究[3,4]，这对开发新一代催化剂的工艺起到了决定性作用。对烯烃聚合，无论是均相还是多相体系，催化剂的活性部位乃是配位不饱和的含氢和烷基配体的金属配合物。催化聚合的关键基元步骤已被确认（图 1－2）。在许多对实际应用很重要的催化体系中，已对活性位的浓度以及关键步骤的速率常数做过测定，并已有意识地用来设计和优化工艺用的催化反应器，而且这些数据在控制由催化生产的高分子的物理和化学性质时也已广为利用。

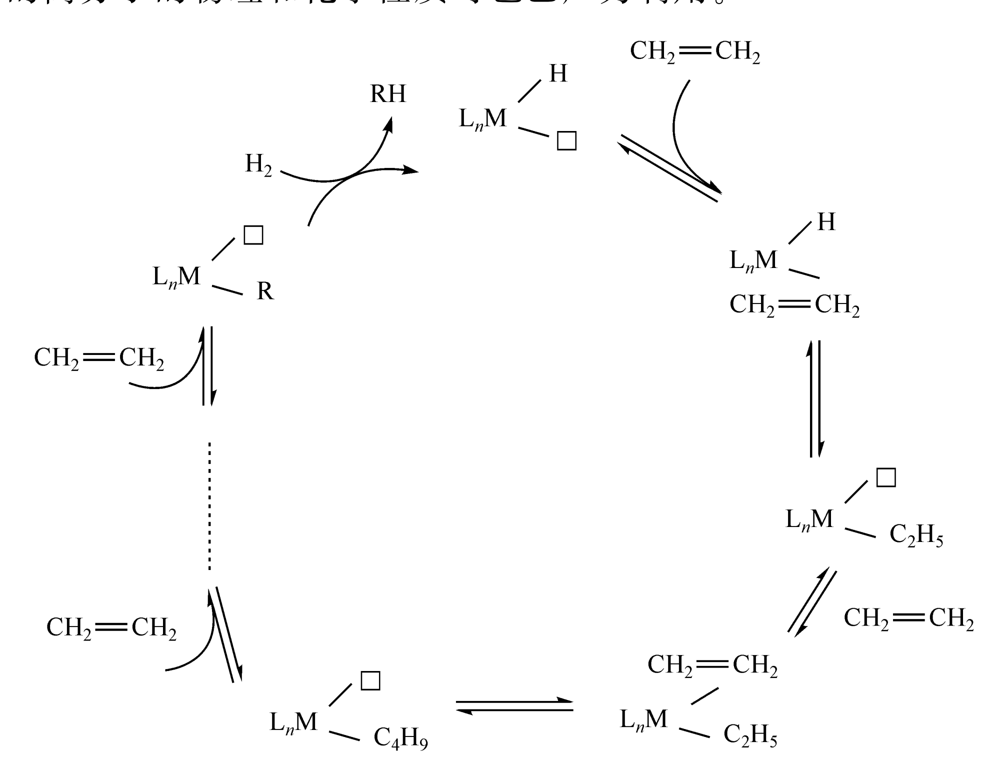


图 1－2　烯烃催化聚合的关键基元步骤[1,3]

3．锚定金属配合物的多相催化

通过分子设计创建的新催化体系的另一个重要研究，可以举金属配合物通过

化学键锚定在载体表面上的催化剂为例[5]，能够显示这类催化剂的例子示于图1-3中。图1-3(a)表示出被锚定在氧化硅表面上的双金属Co-Pd配合物，这样的配合物不易在溶液中形成，这里表示出的金属活性位被设计用于烯烃的氢甲酰化制醛的反应，在Co-Pd双金属上对这一反应预想的催化循环如图1-3(b)所示。设计这一循环的依据是，Pd是活化氢最好的催化剂，而Co则是已知的CO插入金属-碳键最好的活性位。当两者协同作用时，发挥了比单独使用不同金属时更好的效果[5]。

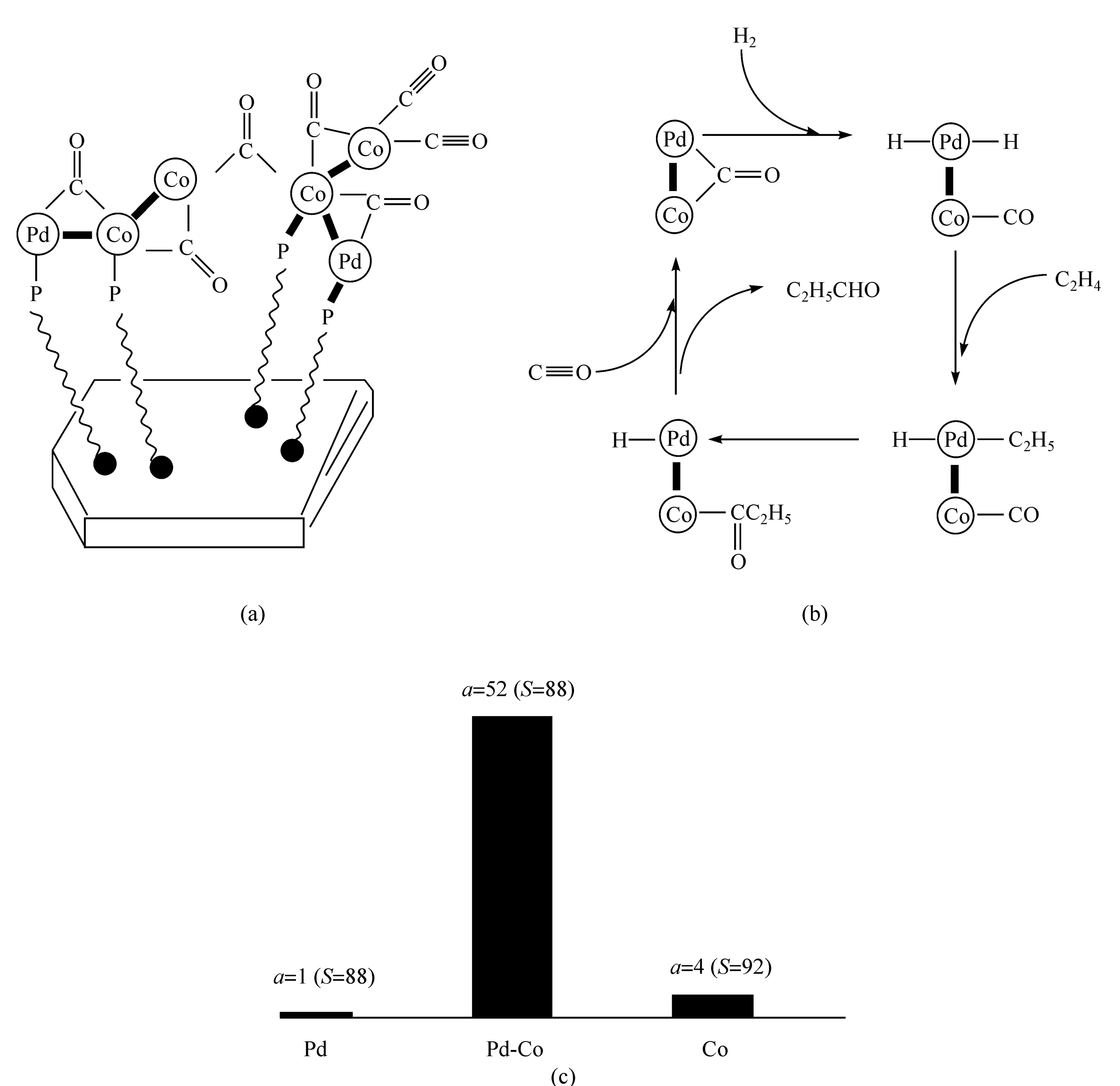


图1-3　双金属(Pd+Co)/SiO_2催化剂

(a) 活性位，～P和SiO_2表面键合的配体；(b) 乙烯氢甲酰化机理；(c) Pd-Co催化剂的相对活性和选择性

4. 经由锚定金属配合物和金属有机化合物制得的催化剂的多相催化

锚定的金属配合物或有机金属化合物都可用来制成特殊的担载型金属催化

剂[6]。通过这一途径制得的催化剂有可能控制担载金属的粒度。一个典型的例子是设计并已工艺化的 Pd/C 类中的一种催化剂[7]。

金属晶粒的大小显示出不同的活性和选择性，典型例子见表 1-1 所示的 Pd 粒度在三氟化甲基硝基苯(TFMNB)加氢制相应胺(TFMAB)时的催化性质。

表 1-1 Pd 粒度在 TFMNB 加氢制 TFMAB 时的催化性质

Pd^0 粒度/Å[1)]	活 性 /[g(TFMNB)/g(Pd)/(min·大气压)]	选择性(TFMAB 收率)/%
~10	6.9	99.98
10~30	12.0	99.8
60~120	3.0	99.0
~1000	1.3	~80

1) Å 为非法定单位，1Å=10^{-10}m=0.1nm，下同。

从表 1-1 的数据可见，以每克 Pd 原子表示的活性，随粒度的增大，开始先增加而后再降低。活性随粒度增大时，和体相中的 Pd 金属相比，小的 Pd^0 簇固有的活性并不大，而以后的活性下降，则反映出粒度增大时，表面 Pd 原子的分数减小了。因为只有表面的 Pd 原子才参与催化。

与活性的情况不同，目的产物 TFMAB 的选择性随 Pd 粒度的增大连续减小，其理由可从图 1-4 所示数据得到解释。这是担载粒度不同的 Pd 的扫描隧道电子显微镜(STEM)图[8]。从图 1-4 可以看出，粒度大的表面十分粗糙，必定含有反映不同化学性质的配位环境不同的 Pd 原子，假定其中某些部位很容易引起副反应，这就会使目的产物的收率降低。根据表 1-1 的数据，粒度为 10~30Å 的 Pd/C 催化剂已被选用于工业化生产，显示出有最高的活性，且能保持良好的选择性。

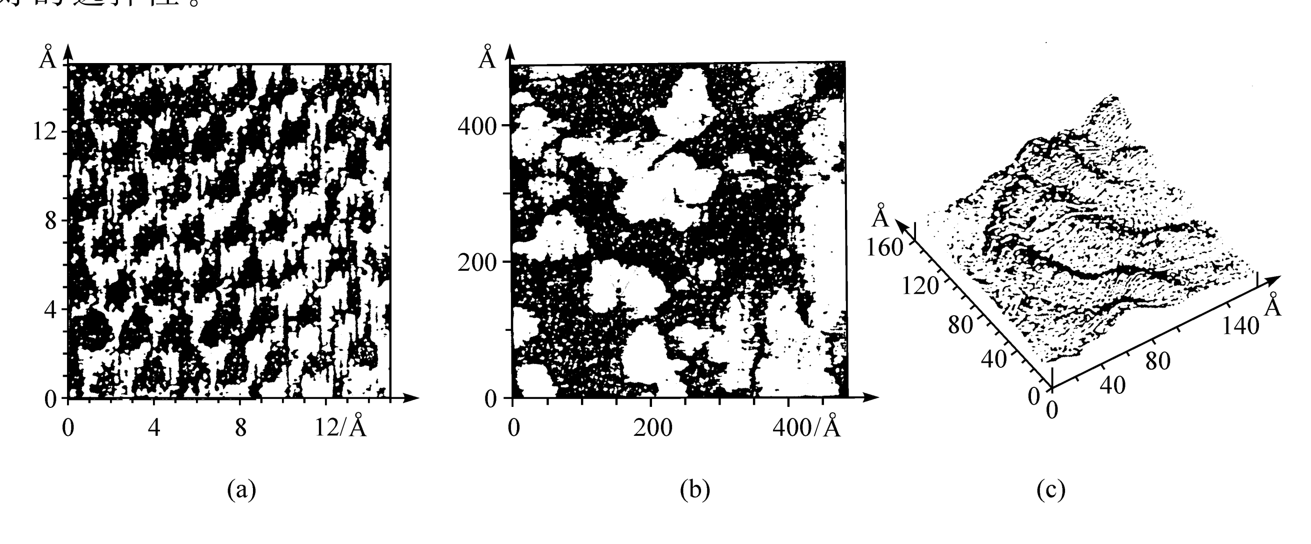


图 1-4 担载粒度不同的 Pd 催化剂的 STEM 图

(a)石墨的底面；(b)Pd 粒度高分散的 Pd/Sibunit 催化剂表面；(c)Pd/Sibunit 催化剂中大粒度的 Pd 的表面[8]

二、金属催化剂

近年来,金属催化剂的表面结构以及作用机理的研究取得长足进展。在这一领域内,许多印象深刻的例子已在一些专著中有过介绍[9]。对单晶以及粒度和周围环境可控的担载型金属催化领域内获得的成果特别引人注意[1]。

1. 表面很好表征的金属单晶的催化

表面很好表征的金属单晶的催化的研究成果已汇集在一些极好的总结性论文和专著中,如 G.A.Somojai、R. Madix、G.Ertl、D.W.Goodman[9]、M.Grunge、P.R.Norton[10] 以及 V.I.Savchenko[11] 等的论文和著作。对整体金属催化作用机理的了解越深刻,所获成就的水平就会和金属配合物均相催化的越接近。尽管每前进一步均需要付出极大的努力,但均相催化中的实践已令人相信,将来的得益也完全可以证明,这样的努力不会是白费的[1]。

这里首先介绍吸附在铂、钌、铱和镍单晶不同晶面上的氧的不同状态及其在 CO 和 H_2 催化氧化中的作用[11]。根据这些数据,金属表面上氧的吸附可用图 1-5 描述。最先吸附的是分子状态的氧[图 1-5(b)],然后解离成吸附原子。解离过程先在缺陷(阶梯及微平面)上以高速进行,而后才发生在光滑面上。首先生成的是Ⅰ型吸附态氧原子,这样的吸附态原子相当于金属表面上的局域吸附氧原子[图 1-5(c)],这种状态的氧原子对 CO 和 H_2 分子具有最高的反应性。Ⅰ型吸附态氧原子能进一步迁移成Ⅱ型吸附态氧原子,这种状态相应于插入催化剂表面层的氧原子,换句话说,和形成二维表面的氧化物相当[图 1-5(d)]。这种氧的活性要比Ⅰ型的小得多,提高温度会观察到Ⅱ型氧原子进一步转移入几个原子层的三维氧化物[图 1-5(e)]。氧化物中的氧较之Ⅰ型氧,对 CO 和 H_2 只有很小的活性。

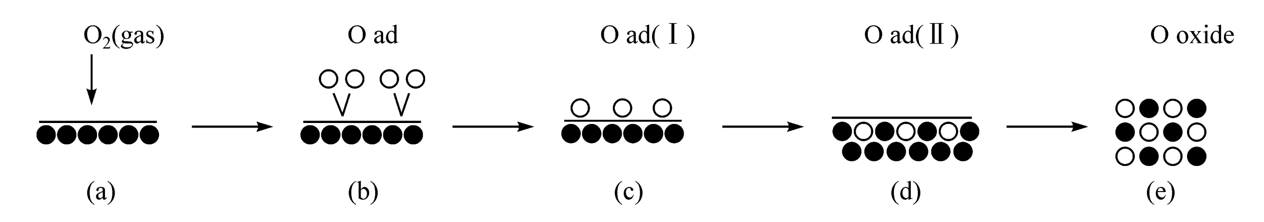


图 1-5 金属表面上氧的吸附态图示

(a) 自由金属表面;(b) 分子态;(c) Ⅰ型原子态;(d) Ⅱ型原子态;(e) 氧化物层中的原子态[11]

形成Ⅱ型吸附态氧是和金属表面的再构作用同时发生的,这在氧化反应中会把不同晶面原来不同的活性拉平。这就可以设想,把这种不同吸附态氧活性之间的差别作为一种手段,就可以有意识地控制金属催化剂在氧化反应中的催化性质。

这里得到的结果解决了催化领域内历史上有关催化剂比活性(SCA,即折算成单位表面积的活性)是否恒定的争论。1953 年,苏联科学家 G.K.Boreskov 通过

一系列精确实验证明了催化剂的 SCA 大致相同的规律公式化[12]。但是在同一年,S.Z.Roginskii 却用简单而巧妙的实验观察到同一金属不同晶面的催化活性是不同的[13],从而引起了以上的争论。现在看来,这是很容易理解的。

不同晶面具有不同的催化性能是金属本身内在的性质。如果反应在反应混合物和(或)提高温度的影响下发生,催化剂表面就会通过再构作用相当快地形成新的稳定状态。这样,SCA 自然就会变得恒定。换言之,在催化剂表面和反应混合物的化学组成都恒定的情况下,SCA 就和催化剂的史前无关。但是,如果不可能发生这种再构作用,或者进行得很慢,那么,SCA 自然就依赖于催化剂的史前了。

催化剂表面层在催化反应条件下或升高温度时的再构作用已被许多研究小组所发现[9,10],而且再构作用看起来是金属单晶的固有性质,它很像可溶性金属配合物和金属簇在某些配体配位时和(或)增加温度时发生流变一样[14]。多相催化剂表面在反应混合物作用下的再构作用展示了一个类似于力学中的牛顿第三定律,“作用和反作用相等”,对多相催化也是真实的规律。如果催化剂有足够的力量通过中间的化学相互作用“干扰了”反应物并使之达到反应的程度,那么,反应物也必定会以相等的力量通过同一中间化学相互作用干扰催化剂表面状态使之再构。因为这样,催化剂表面的状态在催化反应进行中,可以和反应前或后的状态明显不同[15]。

上述解释对多相催化的实验来说,有两个重要涵义:第一,为了解释催化性质和催化剂之间的相互关系,最好是在原位,即直接在反应条件下进行结构的研究;第二,对固体表面反应的动力学,不仅应该包含反映反应机理本身的参数,而且还应包含那些反映催化剂和反应混合物相互作用时变化的项[15]。在某些情况下,正确地表述后一个项,对从动力学数据阐明反应机理是十分重要的。

现已发现,催化剂的起始状态再构后的新状态,在反应条件下可以依然是稳定的,这是在烯烃和氢过氧化物共氧化的均相 Mo 催化剂中发现的[16~18]。这无论对多相催化,还是对均相催化都是典型的。正如 Sheldon 和同事们曾经提出过[16],最后又由 Talsi 和同事们[17,18]用 NMR 验证过的,两个很不一样的 Mo 配合物,$MoO_2/(acac)_2$(所含 Mo 的氧化态为+Ⅵ)和 $Mo(CO)_6$(所含 Mo 的氧化态为 0)在环氧化的稳态条件下都转化成了由三个 Mo(+Ⅵ)和双氧(Diolo)配体组成的相同的一组配合物。

2. 粒度和环境可控的金属颗粒的催化

从分子水平上研究的另一个成果是阐明担载金属超微粒结构的重要特点,特别有意义的是用 EXAFS 方法获得的结果。这个方法可以测定担载金属原子间的距离和估计原子的配位数。在这一领域内,最有意义的是发现了载体表面上金属微粒间的距离明显不同于整体金属中相应的距离(达 0.2Å)[19]。

这样的颗粒在结构上是非刚性的,这对催化很重要,因为它在表面金属原子和

反应分子之间更容易形成中间的配合物。

EXAFS研究暗示，在有些情况下出现的“金属-载体强相互作用”（SMSI）效应[20]，从化学观点看，就是担载贵金属颗粒中的金属骨架遭到破坏，同时围绕金属原子形成了由氧阴离子（同时也可能是担载型金属的原子）组成的配体。

例如，对已经观察到有SMSI效应的Rh/La_2O_3催化剂，Rh—O和Rh—La键的数目大大超过了Rh—Rh键的数目。与此相反，对没有发生SMIS效应的Rh/SiO_2和Rh/Al_2O_3，几乎只能观察到Rh—Rh键。根据在它们局域环境中观察到的差别，揭示出不同载体上的铑原子，在CO加氢反应中的催化活性显著不同。例如，对Rh/SiO_2和Rh/Al_2O_3，反应的主要产物是烃类，而对Rh/La_2O_3则是醇类[21]。

近期在这样的仪器方法发展中，像扫描隧道电子显微镜（STEM），场致发射显微镜（FEM）以及场离子显微镜（FIM）等都已取得了惊人的成就，使研究工作者得以对真实原子尺寸的表面进行表征和研究在其上进行的反应。例如，已用STEM对Pd/C催化剂进行过表征（图1-4），这种仪器可以在反应混合物的气氛下于10^{-9}～1 bar①的范围内为催化剂提供测试[8]。

图1-6中示出的是使用FIM在原子水平上研究H_2+O_2在Pt上进行氧化反应时由FIM获得的动力学振荡[图1-6(a)]和表面波传播[图1-6(b)]的最新数据[22]。由图1-6可见，氧化反应的前沿[图1-6(b)中发亮的面积]是怎样形成和在空间随时间移动的，借助于STEM、FEM和FIM，科学家就能检测到催化剂表面很小局域点的动力学行为。因此，示出的图就不是催化剂表面部位和吸附物种总的集合的平均值了。这种现在才得到的独一无二的信息，预示着在真正原子水平上了解和描述多相催化剂上的模型和实际反应的复杂动力学行为时，将出现惊人的突破点。特别是把局域小点的典型动力学，作为描述宏观反应的统计平均，来阐明真实宏观催化剂的行为成为可能。重要的是前一种动力学是化学工程师们为了能从原子水平上了解催化过程，开始设计催化反应器所需要的。

小的金属颗粒可以看作是金属配合物和整体金属之间的一种过渡化合物，它们的电子结构有别于整体金属，特别是在很小的金属颗粒中原子数不足以形成电子能带和间隙（这对整体金属是典型的）。所以，小金属颗粒的化学性质有时和整体金属已知的性质不完全相同就不足为奇了，可以预料，进一步研究用这种微粒的催化剂可望获得新的激动人心的成果。

最近，在制备碳纳米管的研究中使用超细金属催化剂已获得一些成果[23]，如图1-7所示。图1-7揭示了担载于非晶态碳上的小颗粒铁在低至920 K的温度下的一种不常见的类液态行为。在图1-7(b)中，可以看到担载的铁颗粒是怎样成滴状沿非晶态碳表面，在有些情况下下落分开，而在其他情况下又兼并一起移动

① bar为非法定单位，1bar=10^5 Pa，下同。

(a)

(b)

图 1-6　H_2 + O_2 在 Pt 上进行氧化反应时由 FIM 获得的动力学振荡(a)和表面波的传播(b)[22]

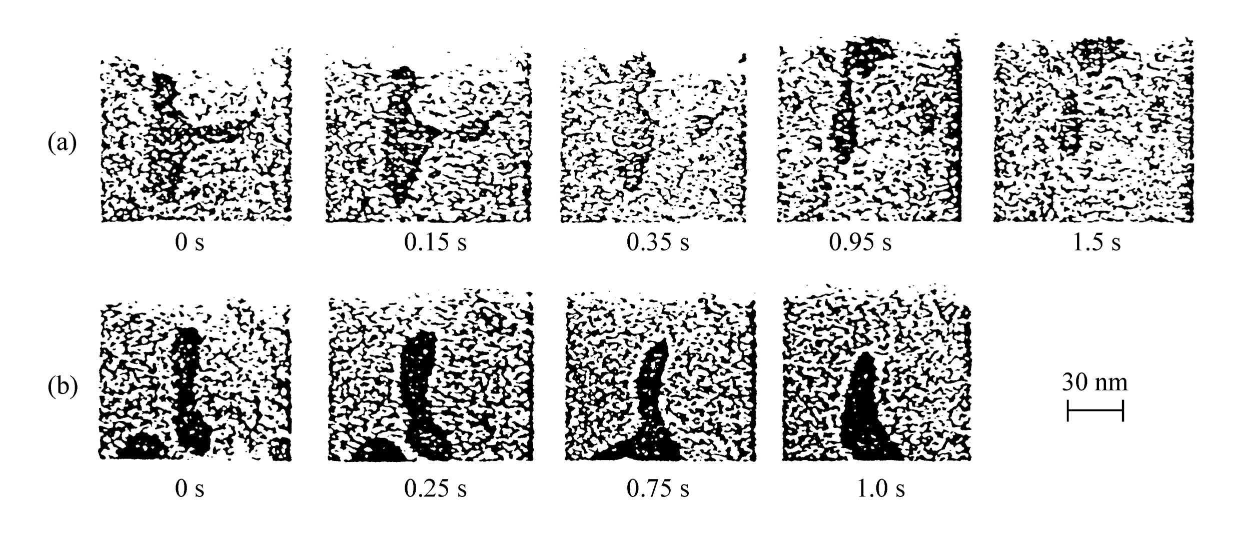


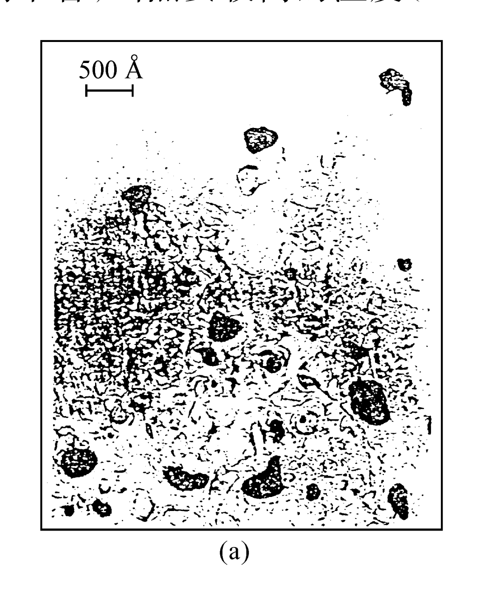
图 1-7　非晶态碳于低温下借助于 Fe 催化剂转化为石墨时，表面上类液态 Fe-C 颗粒的移动(TEM 数据[23])

(a) 小滴分裂；(b) 小滴合并

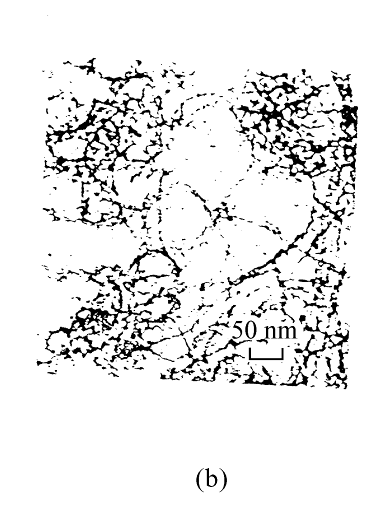
的。图 1-7(a)则示出了在移动时，铁颗粒催化非晶态碳成石墨的转化过程。它们沿表面的移动可以一直继续到失去非晶态碳，并变成所有各边都可为石墨所捕

获。此后，就以铁的碳化物形式冻结出来。

类液态铁颗粒事实上是碳在铁中的浓溶液[23]。铁颗粒和碳形成“过饱和”的推动力是不稳定的非晶态碳转化成稳定态石墨的转化热焓。利用这种不常见的液态金属-碳颗粒的催化性质和金属-碳的过饱和观点，已在含钴催化剂上于 CO 重整中制得了碳纳米管(图 1-8)[24]。因金属钴颗粒的不同，可以观察到两种不同形貌的石墨微晶。在相对大的 Co^0 颗粒上于温度 300～450℃之间形成“蛋壳”石墨相，这会使催化剂迅速失活。而在小颗粒上就能形成外径为 10 nm，内径为 3.0 nm 的碳纳米管，当然要较高的温度(450～750℃，最高温度 580～620℃)。



(a)



(b)

图 1-8 CO 重整时在大颗粒钴(a)和小颗粒钴(b)上形成不同石墨晶相的显微镜像[24]

可以期望，进一步研究担载型金属的超细颗粒，将有可能开发出可以把多相金属催化剂高活性和工艺上方便的特点与均相金属配合物催化剂高选择性的特点结合起来的新一代工业催化剂。

三、氧化物催化剂

由于氧化物表面上有多种多样的活性部位，较之金属催化剂更难在分子水平上进行研究[1]。然而，近年来在这个领域内也获得了明显进展。

1. SO_2 在担载型钒催化剂上的氧化机理

SO_2 是催化领域内研究得最早的一种氧化物催化剂[25]。目前，这一研究的显著特点是，已把对反应动力学的详细研究(在基元步骤水平上)和用一系列光谱方法从催化剂制备到完成过程各步骤中存在的状态进行彻底考查结合到了一起。对这一多相反应机理的洞察深度，几乎达到了只有对均相催化研究才能获得的程度。获得的结果最近已在文献[26]中做了总结。

在图 1-9 中示出了 SO_2 氧化成 SO_3 反应时，通过不同光谱方法以及稳态和

弛豫动力学研究确认的机理。这些数据无论从科学还是从实用观点都很重要:第一,它们使以动力学模型为依据的工艺反应器的操作优化成为可能,确实在分子水平上反映了催化反应的真实机理;第二,它们为进一步改进钒催化剂,使之能在特殊条件下操作提供了指导。

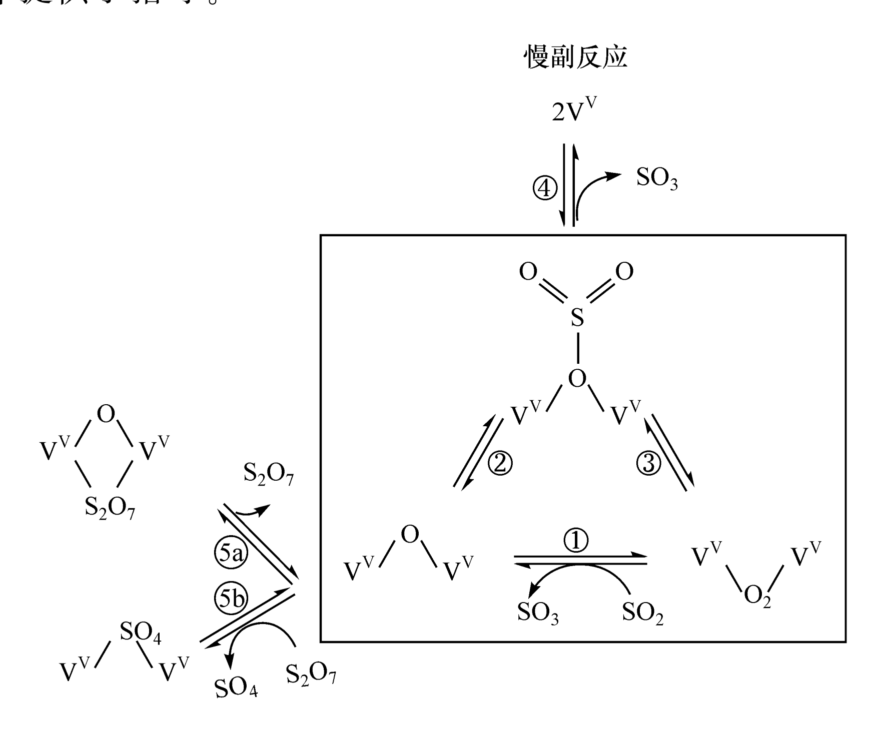


图 1-9 SO_2 氧化的反应图解[26]

根据对 SO_2 氧化反应机理和动力学以及在催化反应器中传热和传质过程的深入了解,一个全新的在强制非定态条件下操作的 SO_2 氧化工艺已经设计并工业化[27,28]。

2. 在含铜氧化物催化剂上有机化合物的加氢和甲醇合成及 H_2 的活化机理

含铜的混(复)合氧化物是甲醇合成以及其他加氢工艺的重要工业催化剂[29]。在这样的催化剂上,H_2 的活化机理十分重要,最近获得了一些新的结果[30,31]。

这类催化剂中最简单的是用于丙酮加氢制异丙醇的尖晶石型催化剂 $CuCr_2O_4$。图 1-10 示出了 $CuCr_2O_4$ 催化剂在不同气氛中处理时的结构变化,在 H_2 气中于 590 K 处理时,金属铜的微晶在尖晶石催化剂表面上呈取向生成,将样品在同一温度上用氦气处理,催化剂将会返回原状,铜微粒完全消失。这可以认为,H_2 一开始将催化剂表面的 Cu^{2+} 还原成 Cu^0 态,同时 H_2 被氧化。但是,在催化剂中氢的这种状态相当不稳定,很容易被氦气流吹走,并同时将 Cu^0 重新氧化成 Cu^{2+}。这可解释为铜离子从晶格消失时,将为新形成的 H^+ 的逆向迁移入体相所补偿;$CuCr_2O_4$ 催化剂原位 X 射线衍射和 IR 表征也确认了 H_2 和 He 气氛下的串联过程,Cu^{2+} 被可逆还原和再氧化成 Cu^{2+}。中子衍射研究指出,在还原催化剂中形成了两种形式的原子态氢。氧化态的氢原子必须在 Cu^{2+} 还原成 Cu^0 时生成,

并负担 $CuCr_2O_4$ 催化剂的加氢活性。

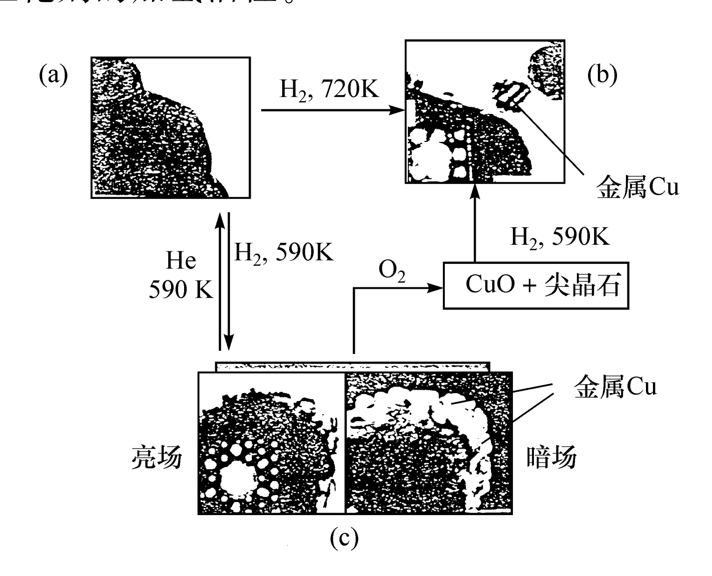


图 1-10　$CuCr_2O_4$ 催化剂在温和条件下(590 K)还原时铜离子和原子的可逆迁移(由 TEM 获得)[30,31]

3. 分子筛催化

沸石和其他分子筛类催化剂的催化作用已成为催化领域内日益重要的研究对象,最近又有几篇很好的综述性文章发表[32~34]。这里只介绍一个同时使用定态和瞬态 GC-MC 动力学研究,IR-原位动力学研究以及用 IR 和 NMR 方法表征分子筛孔中反应中间物获得满意结果的工作,那就是丁醇在 HZSM-5 分子筛上脱水机理的研究。

从文献[35]中报道的 HZSM-5 分子筛上丁醇脱水反应机理示于图 1-11 中,关键的反应中间化合物是—OR 物种,它在图 1-11 中被放置在图解的中心。它在分子筛孔中,有三种可互相转变的形式,即丁基-甲硅烷基醚、烯碳正离子和通过氢键与分子筛中活性基团—OH 结合的丁醇分子。在这三种形式中,丁基-甲硅烷基醚占多数。

由图 1-11 可以看到,这种醚和溶液中的类似物相比颇有特点,显示出有明显的挠屈性,能够很快地转化为烯碳正离子,事实上,在 HZSM-5 催化丁醇脱水过程中,对催化性质起决定性的物种正是这种烯碳正离子。

4. 杂多酸的催化

杂多酸同时具有酸-碱、氧化-还原双重催化性质,是独一无二的既可以在溶液中(均相催化),又能作为固体(多相催化)用作催化剂。在这个领域内也有几篇综合性文章[36,37]。

当杂多酸放入溶液或置于固体表面时可以作为多功能催化剂,杂多酸的多功能性质(图 1-12)说明如下:

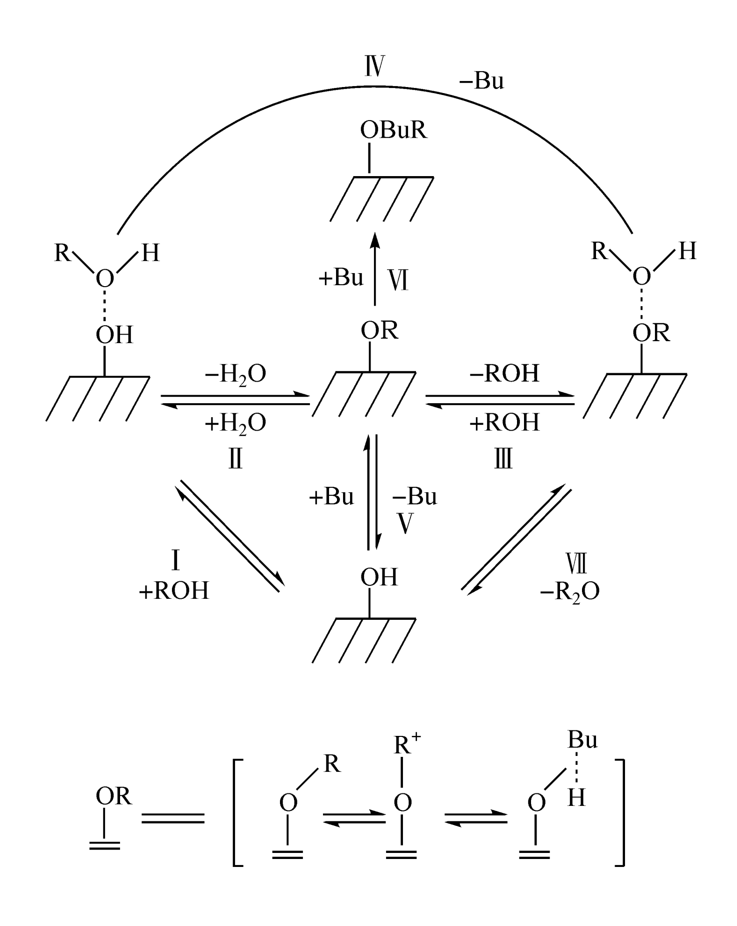


图 1－11　在 HZSM-5 分子筛上丁醇脱水的机理[35]

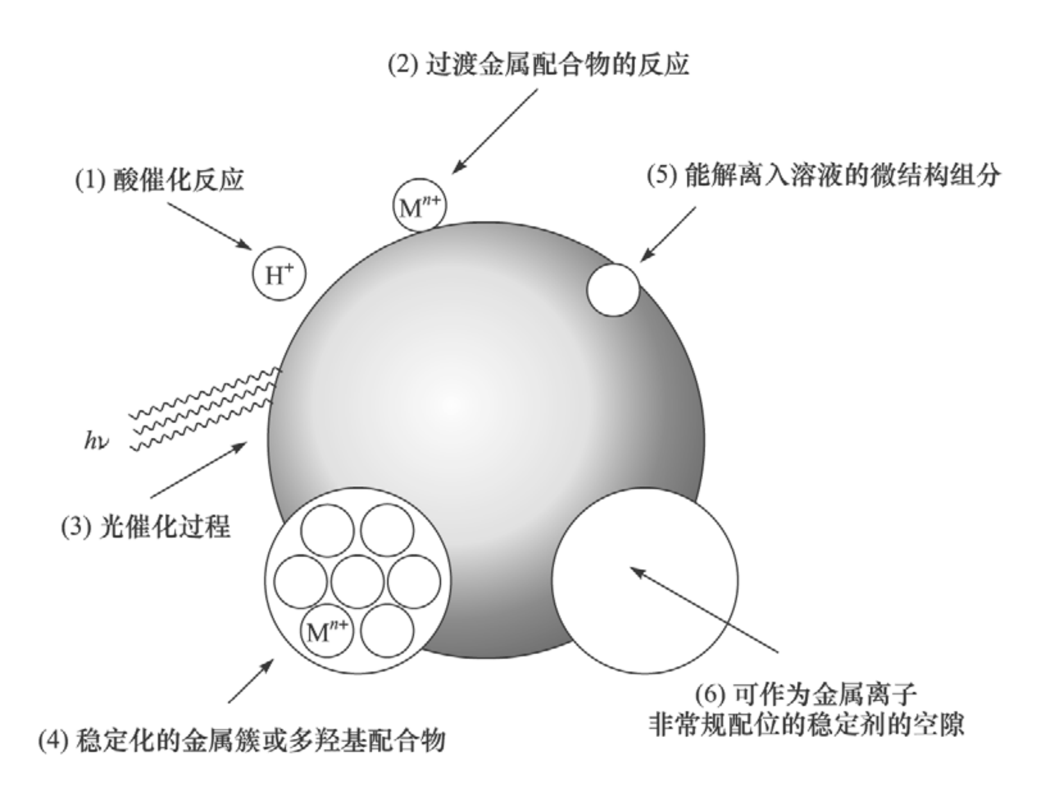


图 1－12　解释杂多酸作为催化剂时多功能性起源的图解

首先，杂多酸在有机溶剂中是很强的酸，这是因为当质子从杂多酸分子脱离时，将生成一个尺寸很大的杂多阴离子，使它成为很好的酸催化剂，而且还能通过改变分子中组成杂多阴离子骨架的化学组成，使酸的催化性质相当容易控制；第

二，杂多酸分子中的质子也很容易被过渡金属所取代，把杂多酸的骨架当作配体制成金属配合物催化剂；第三，杂多酸骨架的某些微结构碎片能解离入溶液，形成大小不等的空配位，从而可以把各种别的催化活性单元插入这样形成的空配位中；第四，在许多情况下，和氧阴离子组合的金属阳离子，即杂多酸分子的骨架，又很容易还原和氧化，从而可以把杂多酸分子当作多电子还原或氧化物质；第五，通过改变杂多阴离子骨架中金属阳离子的本质，就可以对杂多酸有控制地改变各种各样多电子或单电子转移的氧化-还原电位，使科学工作者可以有意识地在特殊的氧化-还原反应中使用杂多酸；第六，许多杂多酸的单元具有强烈的电荷转移吸收谱带，所以，它们又能作为有效的光催化剂材料。

下面列出的反应说明了杂多酸作为精细有机合成反应催化剂所具有的特殊潜力，可以看出维生素 K 是怎样利用杂多酸催化剂合成的[38]。

OAc, CH_3, OH + OH, CH_3, CH_3, 3 —(O_2, H_2O / 杂多酸-1)→ O, CH_3, O, CH_3, CH_3, 3

OAc, CH_3, R —(O_2 / 杂多酸-2)→ O, CH_3, R, O

四、仿生催化

催化是生命的基本特征之一。在生物组织中，借助特殊的催化剂——酶，在温和条件下可以进行无数复杂的高选择性反应。这对从事催化研究的科学家来说，学习酶的作用原理以及利用这些原理设计新的更有效的人造催化剂确实是一种挑战。催化的这一方向称为仿生催化[39,40]。

不久以前，有报道在经特殊制造的含铁 ZSM-5 分子筛上，使用 N_2O 而不是 O_2 作氧化剂，可将像 CH_4 那样的惰性烷烃以及苯平稳地氧化[41,42]。N_2O 分子中的氧原子能以非常高的选择性插入 CH_4 和 C_6H_6 的C—H键中，分别形成醇和苯酚。这是自然界中为单加氧酶所催化的烃类羟基化反应。这样一来，上述含铁的 ZSM-5 分子筛就成了一个典型的仿生催化剂。可以预料，一个具有显著羟基化功能的催化工艺不久将会问世[39]。

以上这些成果大都是在一直沿用的传统意义上的物理化学基础上概括起来的，属于深层次的机理性研究；这对建立一个特殊催化体系的物理-化学模型来说已相当成功。但是，综观这些结果，还都只限于提供一个催化反应中最可能的中间

化合物以及给出一个与导致催化过程有关的表面或体相反应动力学图解,并没有从这些结果概括出有关催化作用的共同规律性。一般认为,可以用来概括自然现象的最一般的物理化学基础是热力学。在催化领域内已经在平衡态热力学基础上概括出了多个已为大家所接受的普适性原理(见下节)。但催化作用的近代研究(也包括上述成就)表明,催化现象已大大超出“平衡态”研究的范畴。譬如,近代催化研究中观察到的速率振荡现象,催化剂表面的再构现象,激发分子的减活以及与这些现象紧密联系的动力学过程等,都已不再能用习惯上的“平衡态”热力学来解释。换句话说,催化现象实质上是一个“非平衡态”问题,必须利用近代物理(化学)研究的成就——不可逆过程热力学来处理。

为了便于了解催化现象如何在热力学基础上进行概括的,在下一节中,将首先扼要介绍催化领域内已有的一些普适性规律,而在以下的章节中,才就催化体系中如何因“能量不平衡”而产生“非平衡过程”,以及因此产生一些新现象和如何处理等问题做系统的介绍。

第二节 以平衡态热力学为基础的催化中的普适性规律

和在其他领域内一样,热力学也能对催化这一自然现象领域内观察到的一些共同特点进行概括,并具有普适性。到目前为止,在平衡态热力学基础上,已概括出的并已为学术界普遍接受的共识概念,重要的有以下四个方面。

一、催化剂不能影响一个反应的热力学平衡,只能改变到达平衡的速率(Ostwald定义)[1]

这是以1894年德国化学家W.Ostwald(1853～1932)对催化剂所作定义:“催化剂是一种可以改变一个化学反应的速率,而自身又不存在于产物中的物质”为基础发展起来的。现在,有关催化剂的这一概念已可用热力学量表示出来。根据热力学第二定律,任何非平衡体系能自发地转化成平衡状态,如果一个化学反应自发地趋向平衡,并和一个使其返回的力相抗衡时,这个反应即能做出有用功。这在热力学上称之为反应的自由能变化,一般可根据反应条件,以ΔF或ΔG表示。体系一旦达到平衡,就不能再做有用功,这时有用的自由能等于零。所以,反应过程中自由能的变化,可以从热力学角度来说明催化剂为什么能加速反应的问题。

在非催化的、化学催化的以及酶催化的反应过程中,自由能的变化可以在反应坐标上用曲线表示出来(图1-13)。由图1-13可见,反应物或底物以及产物的自由能函是固定的;它们在图上的位置和有无催化剂以及催化剂的本质无关,反应时放出的能量被定义为ΔG(以纪念提出这一概念的先哲J.W.Gibbs),同时,能量对自发反应来说常常是负的。其实,即使是放热反应,也并非总能迅速发生。在反应能够发生之前,体系还需要一部分附加能量,把反应物活化到过渡状态或者活化复

合物(称为 Bodenstein 中间化合物)的能级。所谓过渡态或者活化复合物,乃是一种寿命极短、不稳定的物种,其结构介于反应物和产物之间。通常,化学家总是以热的形式把能量导入反应体系以活化反应物,这种用以活化反应物的附加能量就是活化能 $\Delta G^{\neq}$,$\Delta G^{\neq}$ 越大,反应速率越慢,反之亦然。非催化反应有一个相对大的 $\Delta G^{\neq}$ 值,而催化反应能以比非催化反应快的速率进行,同时,$\Delta G^{\neq}$ 也较小。酶催化反应进行得最快,$\Delta G^{\neq}$ 也最小。由此可见,催化剂的特点是:能在反应物(或底物)生成产物的反应途径上改变中间化合物的本质,通过改变反应机理起到降低活化能 $\Delta G^{\neq}$ 的作用,从而加速反应进程。

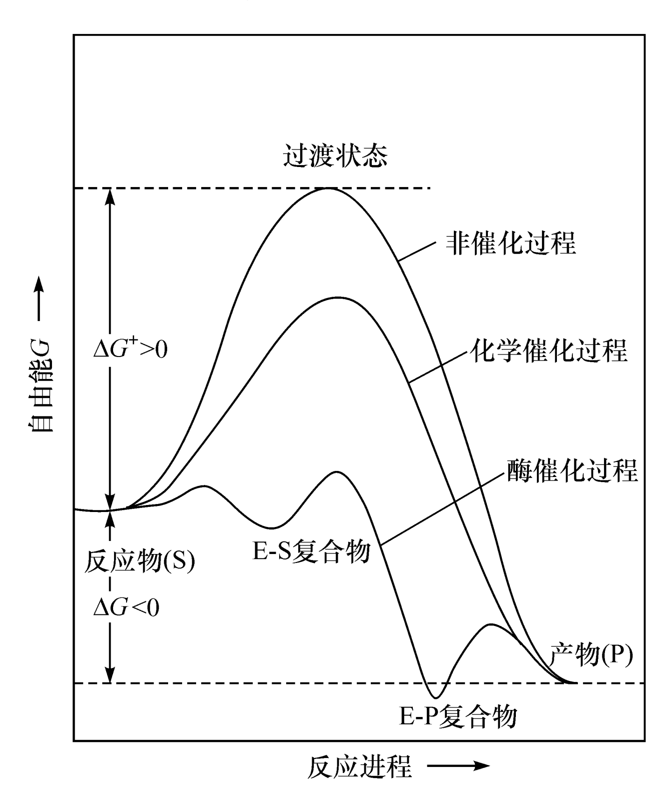


图 1－13　非催化、化学催化和酶催化反应的坐标图

根据 Bodenstein 近似(规则),在一个催化循环中,于动力学定态条件下,每一步只能出现一次,这样,净速率即每一步的正向速率减去反向速率将等于循环转换的净速率。Bodenstein 近似的真实性依赖于循环中所有中间化合物的反应活性,远远超过反应物及产物的活性。由于反应性上的差别,活性的 Bodenstein 中间化合物在反应体系中的量与反应物和产物的量比是非常小的,只是所谓的催化量。定态或准定态条件下,Bodenstein 规则之所以重要是由于还可以由此导出另外两个重要概念,即速率控制步骤和动力学上的显著步骤。这就可以使人注意到在催化循环中哪个步骤是最慢的,从而使 Bodenstein 规律成为判定催化循环转换最重要的基础。因此,如果该步骤的化学亲和力是正,催化循环中任何一个基元步骤的净速率都是正的,即反应过程只能从左至右的方向进行。亲和力通常以 $-(\delta G/\delta\varepsilon)_{T,p}$ 定义,这里 G 为 Gibbs 自由能,而 ε 为转化率或反应进度(extent of reaction)。但是,即使一个基元步骤的标准亲和力是负的,这种不利的热力学情况也

无妨,可以改正,使该步骤的亲和力变成正的。这种改正的可能性来自在 Bodenstein 定态情况下各步骤之间的动力学耦合,根据 Le Chatelier 原则,上述耦合可以使一个热力学上不利的平衡发生移动,只要 Bodenstein 中间化合物的浓度能因为反应物而增大或者因为产物而减少的话,而且这种移动可以延续到循环中所有步骤的净速率和动力学定态时的一样为止。

在探讨通过热力学平衡获得的一些催化概念时,还需着重讨论微观可逆性的问题。这是一个超热力学(extra thermodynamics)限制。意味着一个基元步骤的正、反过程进行时,不仅都要经由同一个中间化合物,而且二者平衡时的速率应相等。因此,对任何基元步骤有($k_+/k_- = K$)。这里,k_+ 和 k_- 是反应正、反方向的速率常数,而 K 则为反应的平衡常数。这个关系严格说来只在平衡时才真实,远离平衡时只要过渡态理论还适用,这依然可保持正确。这个限制对多相催化来说并不算严格。因为过渡态理论即使在一个远离平衡的极端状态,即真空下的脱附也能适用[44],所以微观可逆性原理适用于多相催化反应的任何基元步骤,看来是不成问题的。

至于整个催化循环在接近平衡时的情况,就必须考虑平衡时循环中正、反两个方向的所有步骤。但是,在远离平衡时的情况则有所不同,这时,只有不多几个步骤,或者甚至只有一个步骤仍是动力学上明显的,也许甚至只是正方向一个步骤。催化中一个典型情况,就是催化剂为一个反应物或产物所饱和,这时,转换速率和反应转化率无关,这是一个零级反应。显然,这在达到平衡时就会破坏。这样一来,原来的催化剂作为同时影响一个反应两个方向速率的物质的众所周知的任务,在远离平衡的情况下,就不再包含从左至右……最好的催化剂也是从右至左的催化剂了[45]。这里举一个氨分解的例子,在高压、低温下,反应速率是零级的,速率常数 k_d 是氮从饱和表面脱附的速率常数;相反,在低压、高温下,反应速率对氨是一级的。反应速率常数 k_a 是氨的吸附速率数[46]。很明显,没有理由可以期望,一个具有 k_a 乘以氨浓度最大值的催化剂也会有 k_d 的最大值。这里是以温度和压力条件不同的例子做比较的,另外也有在相同条件下发生的例子[47],所以说,在催化循环中应用微观可逆性原理时必须慎重,因为它和在简单基元步骤中明显不同。

二、可逆催化反应的总速率由正、反方向的反应速率的差所决定,同时随反应混合物远离其热力学平衡程度而增大(Horiuti 关系)[48]

这个关系对由单个基元步骤组成的反应来说显然是正确的。在反应

$$A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} B$$

发生时,伴随该反应自由能(ΔG)降低,ΔG 与正、反方向反应速率(记作 $v_\pm$)之比有关:平衡时,$v_+ = v_- = k_{+1}[A]_e = k_{-1}[B]_e$,其中 e 表示平衡条件,平衡常数等于 k_{+1}/k_{-1},后者等于$[B]_e/[A]_e$,K 还可以由 $\exp(-\Delta G_0/RT)$算出,其中 ΔG_0 是标

准状态下，即[A]=[B]=1 时反应的标准自由能增加

$$K = k_{+1}/k_{-1} = [B]_e/[A]_e = \exp(-\Delta G_0/RT) \qquad (1-1)$$

在反应条件下

$$-\Delta G = -\Delta G_0 + RT\ln\{[A]/[B]\} \qquad (1-2)$$

其中，$-\Delta G$ 相当于反应的推动力，因此

$$\begin{aligned} -\Delta G &= -\Delta G_0 + RT\ln[(k_{+1}/k_{-1})([A]/[B])/K] \\ &= -\Delta G_0 + RT\ln(v_+/v_-) - RT\ln K \\ &= RT\ln(v_+/v_-) \end{aligned} \qquad (1-3)$$

这就是反应推动力(自由能降低)和 v_+/v_- 之间的关系，如果 $v_+/v_- = 1$，则 $\Delta G = 0$。也就是说，这时基元反应体系处于平衡状态[49]。

如果总反应(速率记作 v)由多个基元步骤(正、反方向速率记作 $v_{\pm i}$)所组成

$$R \xrightarrow{1} I_1 \xrightarrow{2} I_2 \xrightarrow{3} \cdots \xrightarrow{n-1} I_{n-1} \longrightarrow I_n \xrightarrow{n} P$$

只要其中相关步骤服从精细平衡原理，且催化力(自由能变化)和催化流(反应速率)服从线性关系，这个关系也是正确的。只是反应速率的增加将随其中控制步骤(r)的化学计量数(ν)而变化[50,51]。

在稳定状态下，总反应速率等于每一步正、反方向速率之差除以它的“化学计量数(ν)”，后者定义为：为了得到反应的总化学计量式(由所有各步加和)，该步骤必须重复的次数，可以写成

$$\begin{aligned} v_+ &= 1/\nu_1(v_{+1} - v_{-1}) = 1/\nu_2(v_{+2} - v_{-2}) = \cdots \\ &= 1/\nu_i(v_{+i} - v_{-i}) = \cdots = 1/\nu_n(v_{+n} - v_{-n}) \end{aligned} \qquad (1-4)$$

由式(1-1)和式(1-4)可得

$$\begin{aligned} v &= v_{+1}/\nu_1[1 - \exp(\Delta G_1/RT)] = \cdots \\ &= v_{+i}/\nu_i[1 - \exp(\Delta G_i/RT)] = \cdots \\ &= v_{+n}/\nu_n[1 - \exp(\Delta G_n/RT)] \end{aligned} \qquad (1-5)$$

式中：$\Delta G_1, \cdots, \Delta G_i, \cdots, \Delta G_n$——各步的自由能变化。

根据式(1-5)，如果 v_{+i}/ν_i 足够大，那么 ΔG_i 将趋近于零，这意味着第 i 步实际上处于平衡状态。

对于总反应，自由能的改变 ΔG 可由式(1-6)算出

$$\Delta G = \sum_i^n \nu_i \Delta G_i \qquad (1-6)$$

如果其中某一步(例如，第 r 步)的速率显著小于其余各步，则

$$\nu_r/v_r \gg \nu_j/v_j \quad (j \neq r,\ j = 1,2,3,\cdots,r,\cdots,n) \qquad (1-7)$$

这样，实际上除了第 r 步之外，所有各步骤在这样的情况下都处于平衡。

$$v_+ = v_{+r}[1 - \exp(\Delta G/\nu_r RT)] \qquad (1-8)$$

或

$$v_{+r}/v_{-r} = \exp(-\Delta G/\nu_r RT)$$

且

$$-\Delta G = -\nu_r \Delta G_r$$

或

$$\Delta G_r = \Delta G / \nu_r \qquad (1-9)$$

因而

$$v_+ = (1/\nu_r)(v_{+r} - v_{-r}) = (v_{+r}/\nu_r)[1 - \exp(\Delta G/\nu_r RT)] \qquad (1-10)$$

这时,如果反应物和产物的浓度均为1,则反应速率变得与速率常数相等,自由能的差变成通常所说的标准自由能 ΔG_0,因此

$$v_+ / v_- = k_+ / k_- = v_{+r}/v_{-r} = \exp(\Delta G_0 / \nu_r RT) = K^{(1/\nu_r)}$$

或者

$$k_+ / k_- = K^{(1/\nu_r)} \qquad (1-11)$$

即正、反反应速率常数之比等于平衡常数 K 的 $1/\nu_r$ 次幂,ν_r 是速率控制步骤的化学计量数。

如果反应 $2B_2 + A_2 \longrightarrow 2AB_2$,按下列两步进行

$$A_2 \longrightarrow 2A(\nu_1 = 1); \quad A + B_2 \longrightarrow AB_2(\nu_2 = 2)$$

则第一步的化学计量数 ν_1 为1,而第二步的 ν_2 为2。在稳定态时

$$v = v_{+1} - v_{-1} = 1/2(v_{+2} - v_{-2})$$

v_1 和 v_2 分别与第一步和第二步发生的次数有关;相对于总反应进行一次时,第二步必须进行两次。

在上述反应中,如果第一步是速率控制步骤(r),第二步则处于平衡状态:

$$k_{+2}[A][B_2] = k_{-2}[AB_2] \quad 或 \quad [A] = k_{-2}[AB_2]/k_{+2}[B_2]$$

因此,正反应速率(以平均时间生成的 AB_2 分子数计)和反反应速率可分别表示为

$$v_+ = 2k_{+1}[A_2] = k_+[A_2]$$

$$v_- = 2k_{-1}[A]^2 = 2k_{-1}(k_{-2}/k_{+2})^2([AB_2]^2/[B_2]^2) = k_-[AB_2]^2/[B_2]^2$$

式中:k_+,k_-——正、反反应的速率常数。

同时,系数2已经包括在内,因为第一步反应进行一次,就能生成2个 AB_2 分子。这时,正、反反应速率常数之比为

$$k_+ / k_- = (k_{+1}/k_{-1})(k_{+2}/k_{-2})^2 = [AB_2]^2/[B_2]^2[A_2] = K \qquad (1-12)$$

如果第二步是速率控制步骤,则第一步处于平衡状态

$$[A] = [(k_{+1}/k_{-1})[A_2]]^{1/2}$$

这样

$$v_+ = k_{+2}[A][B_2] = k_{+2}[k_{+1}/k_{-1}]^{1/2}[A_2]^{1/2}[B_2] = k_+[A_2]^{1/2}[B_2]$$

$$v_- = k_{-2}[AB_2] = k_-[AB_2]$$

这时,正、反反应速率常数之比

$$k_+ / k_- = (k_{+2}/k_{-2})(k_{+1}/k_{-1})^{1/2} = [AB_2]/[B_2][A_2]^{1/2} = K^{1/2} \qquad (1-13)$$

当第二步的化学计量数为 2 时,这就和式(1-11)完全一致。如果把总反应写成

$$B_2 + \frac{1}{2} A_2 \Longrightarrow AB_2$$

则平衡常数可表示如下

$$K' = [AB_2]/([B_2][A_2]^{1/2})$$

当第一步是速率控制步骤时,则第一步的化学计量数是 1/2,而第二步的化学计量数是 1。

$$k_+ / k_- = k_{+1} / [k_{-1}(k_{-2}/k_{+2})^2] = K'^2 = [AB_2]^2/([B_2]^2[A_2])$$

如第二步是控制步骤,则

$$k_+ / k_- = (k_{+2}/k_{-2})(k_{+1}/k_{-1})^{1/2} = K' \tag{1-14}$$

这就表明,式(1-11)在所有情况下都是正确的。

可见,如前所述,反应速率的改变和平衡常数有密切的关系,而且其程度和动力学表达式都取决于其中的速率控制步骤。

三、线性自由能关系(Sabatier 规则)[1]

在化学动力学的许多领域内,有过以不同名字命名的经验规则。这些规则大多联系到反应的热力学标准自由能和动力学标准活化自由能之间的线性自由能关系。经常是这样的:如果忽略熵效应不计,那么,这些线性关系就只和反应热 Q 以及放热方向($Q>0$)上发生的基元步骤的活化能垒 E 有关。如果 α 是从 0～1 之间的经验量,那么,动力学和热力学之间的线性关系就是 Brönsted-Evans-Polanyi-Semenov 类型的。简单地说,就是一个 Brönsted 关系[1]

$$\Delta E = \alpha \Delta Q \tag{1-15}$$

式中:ΔE——和反应热增大相对应的减少的活化能垒。

换句话说,如果略去熵效应,那么,当反应热 Q 增大时,在放热方向上的基元步骤就有一个大的速率常数,而在吸热方向上,由于活化能就是活化能垒 E 和反应热 Q 之和,Q 值的增大就会在吸热方向上导致小的速率常数。

现在,除少数例外[52],在固体表面上的吸附都是放热的,而从表面的脱附则是吸热的。这样,一般地说,增大吸附复合物的结合能就会增大活化吸附的速率常数。因为活化吸附,正如 H.S.Taylor[53] 最先所提出的那样,在正常的实际情况下都是化学吸附,所以这种吸附速率常数随结合能而增大是通常所期望的。作为相同的标志,当吸附复合物的结合能增大时,脱附的速率常数一般来说就会变小。

这样一来,在给定温度下,当吸附复合物的结合能增加,而在流体中吸附质的浓度又保持不变时,对吸附速率和脱附速率所能期望的将是什么呢?假定吸附是从空白表面开始的,而脱附物种又和吸附物种相同,这时吸附速率当表面被吸附质填满时就会平稳降低。脱附速率则将相应地增大,一直到两种速率相等并达到平衡时为止。平衡时的表面覆盖度,当吸附质的结合能增大时就一定会上升,但这种

情况并非催化。在催化中定态时,吸附-脱附可能达到平衡,但这最终不是一个必要条件,因为对一个给定物种来说,其在定态下的表面覆盖度可以和平衡时的不一样。另外,在催化中,吸附的是一个反应分子,而脱附的则是一个产物分子。所以,在一个催化循环中,只过分强调控制哪一种物种,如甲烷、氢分子或氧分子的活化,就会分散对催化循环中速率控制步骤的注意力。

然而,由 Brönsted 关系提供的热力学和动力学之间的桥梁,加上富有启发价值的 Sabatier 规则却能定性地指导研究催化材料。Sabatier 规则简单强调了由一个反应物形成的不稳定的中间化合物,形成的这种中间化合物必须是足够稳定的,但又不能太稳定,因为它必须能完全分解成最终产物。Sabatier 规则是一种适度的定性表示法,同时也可通过与中间化合物稳定性有关的物理量作半定量的表示。结果可以用 A.A.Balandin 首先提出的火山形曲线来表示[54]。这些火山形的曲线,可通过沿一个轴测得的催化反应速率(纵轴),对沿另一个轴(横轴)测得的假设中间化合物的稳定性作图获得。后者可以是反应物的吸附热[55](图 1-14);也可以是与表面化合物有关的体相化合物的生成热[56](图 1-15),甚至任何体相化合物的生成热,只要它和吸附热有关[57];或者更简单地,催化剂所含元素在周期表中所处周期中的位置[58](图 1-16),甚至催化剂的某一电子性质,如金属的 Pauling 轨道函数的 $d\%$[59]等。通常都能观察到许多物种与金属的结合能同在一个过渡系列中,水平位移呈单值走向,有时只能观察到一个火山形斜率(图 1-14),这种结果本身很有指导意义。

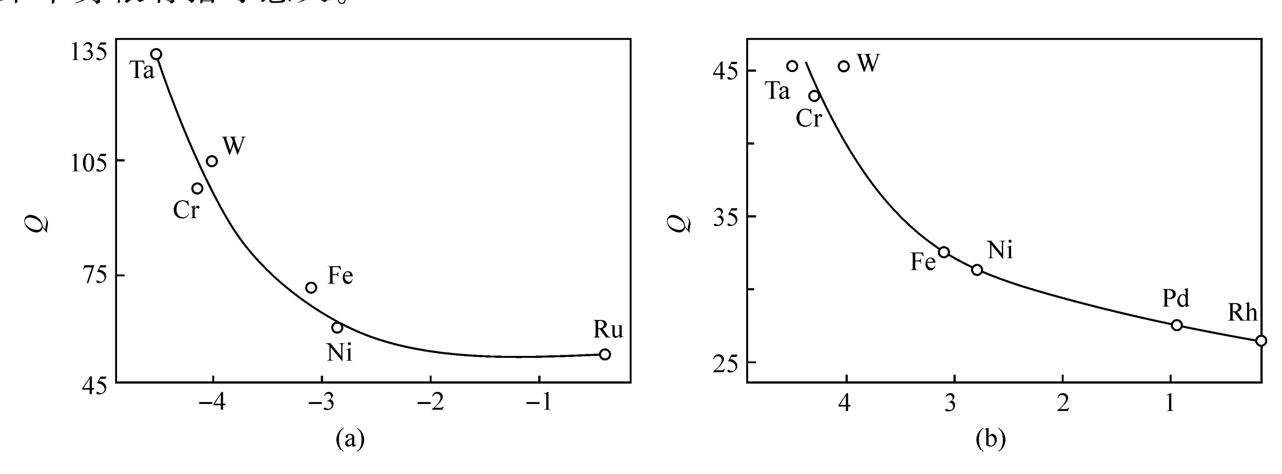


图 1-14　乙烯(a)和氢(b)的吸附热(纵轴)和金属蒸发膜催化剂单位表面上加氢速率对数值(横轴)之间的关系(以 kcal/mol 表示)[55]

图 1-14(a)和图 1-14(b)中示出的乙烯加氢速率和 $d\%$之间的这种关系,首先由 M.Boudart 发现[58]。现在以甲酸在过渡金属上的分解(图 1-15)为例来考虑,取体相金属甲酸盐的生成热为测得的 Q 值,在低 Q 值时的反应速率就是进入反应的吸附速率[47]。当吸附速率常数的增加服从 Brönsted 关系时,它将随 Q 而增大。在 Q 的另一端,如果 Q 已足够大,反应速率就是退出反应的脱附速率。当 Q 值逐渐减小时,它将增大。在 Q 值从左开始增大的情况下,定态时的表面覆盖

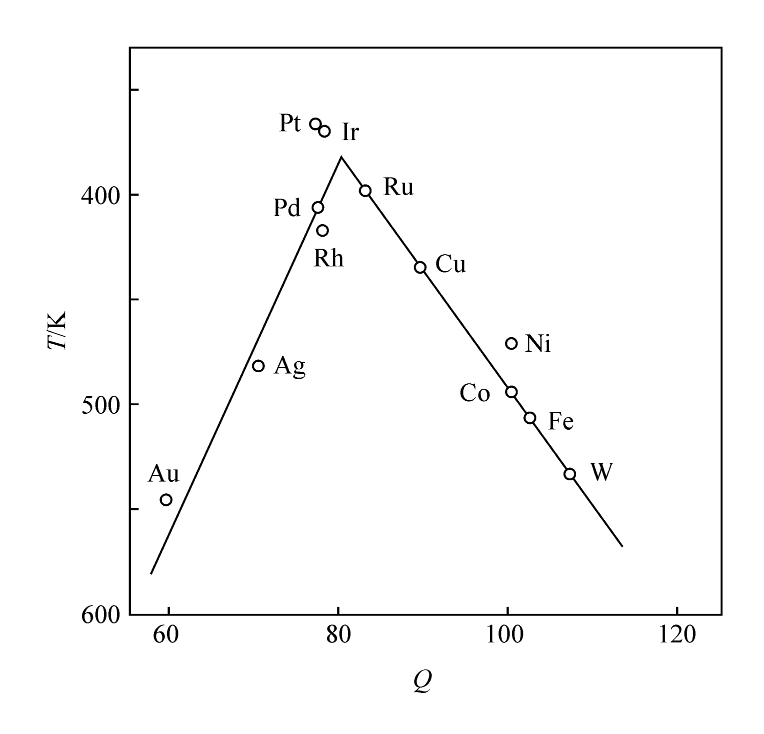


图 1-15　甲酸分解速率一定时的温度(纵轴)和体相金属甲酸盐的生成热(横轴,以当量的 kcal 计)之间的关系[56]

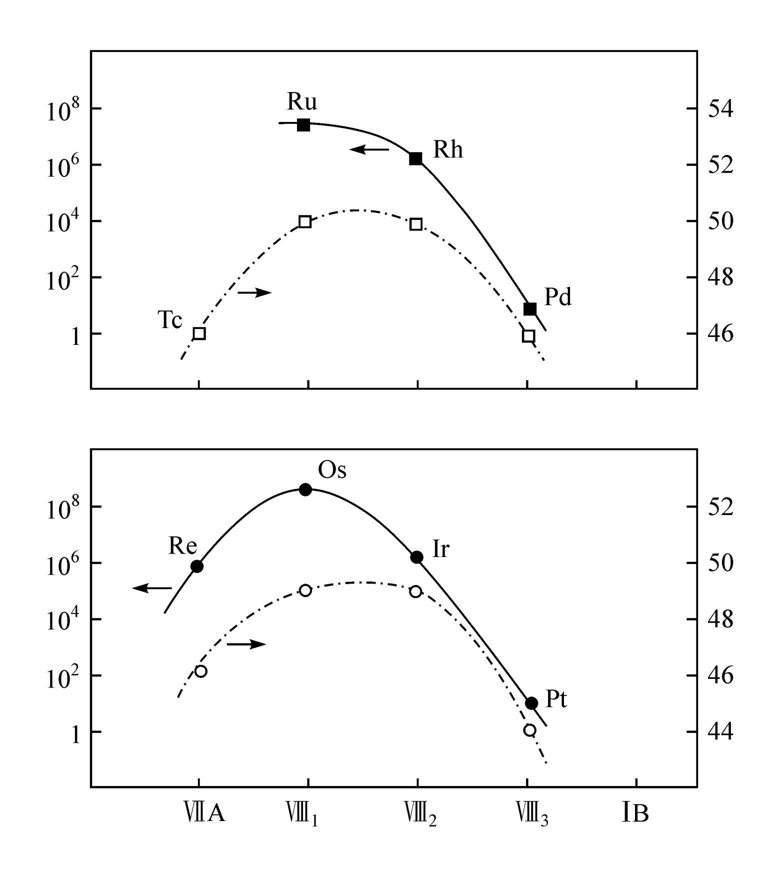


图 1-16　乙烷氢解的活性花样

左轴为担载金属单位表面积的相对速率,右轴为根据 Pauling的金属键轨道函数的 $d\%$ 。第三过渡族出现火山形曲线

度将随 Q 值而增大。当两边向火山顶挨近时,定态下的覆盖度就达到了中间值。而测得的反应速率既不是进入时的,也不是退出时的,但和二者都有关。甚至今天,浏览一下周期表就可以看出,对催化材料的研究依然有很大余地。同时,Sabatier规则,尽管是半经验的,对今后研究还会提供更多的空间。因为,当表面科学能对催化材料表面上的有关物种给出更好的结合能时,相信就会获得进一步的改进。

四、催化中的吸附作用(Langmuir 吸附等温线)

催化中另一个以热力学平衡为依据建立起来的、并为催化界共同接受的一般概念,是对催化中吸附过程的处理。如前所说,任何多相催化过程都是从吸附开始的,是了解催化作用的重要基元步骤[60]。

对催化剂的研究是十分困难的,其原因如下:①任何催化反应均有一定数量的反应阶段在吸附相中进行;②目前尚无可能分离各反应阶段的不稳定中间化合物;③参加吸附的两种物质中,固体始终是比较复杂的,同时又是研究得比较少的。最近几年来,固体物理方面的一些进展才对催化研究起了推动作用。

1. 催化中的吸附

在大量实验数据的基础上可以做出下面的结论:基本上存在物理和化学两类吸附。

1)物理吸附

物理吸附在低温下出现,它的特征是吸附热小(与凝缩热同数量级)、可迅速建立吸附平衡以及吸附平衡是可逆的。物理吸附对吸附剂本质的敏感性很小,在这方面,它的特点与范德华力完全一致。整个固体自由表面都参加物理吸附,因而可以利用物理吸附测定催化剂的比表面积。物理吸附在催化中起重要作用的可能性是非常小的,因为在催化剂的一般作用温度下,这种类型的吸附往往是微不足道的。此外,物理吸附分子与液体或气体分子的状态差别很小,所以物理吸附的发生,并不需要任何显著的活化能。可以认为,催化剂使反应加速进行的原因是催化剂表面反应分子浓度比它们在液相或气相内的浓度更大。在某些催化反应中,有可能存在这种作用机理。在这种情况下,由于催化剂只起了增加浓度的作用,因而使反应速率仅仅增加不多倍,同时反应活化能也无显著变化。然而,实际上绝大多数催化反应的活化能要比相应的均相反应活化能低。

2)化学吸附

化学吸附放出的热量比物理吸附大得多(84~420 kJ/mol),同时化学吸附时在吸附分子和吸附剂表面之间建立了更强的键。为了使化学吸附分子解吸,有时必须将吸附剂加热到相当高的温度。在大多数情况下,低温时化学吸附速率小,并随温度升高速率逐渐增加。显然,化学吸附是一个活化过程(活化能的数量级为

42 kJ/mol)。只有在高温下才能达到真正的可逆平衡,因为这时解吸速率变快了。化学吸附对吸附剂的性质非常敏感(选择性),它具有真正化学反应的所有特征,化学吸附分子的状态与液相或气相中分子的状态有本质上的区别,化学吸附时固体表面的"自由价"逐渐被饱和。

1931年,H.S.Taylor假定催化的必要条件是至少有一个反应物发生化学吸附,换句话说,固体表面应当至少使参加反应的一个物质活化。Taylor的假定显然是有普遍意义的,它促使科学家们把化学吸附作为多相催化的一个基本阶段进行研究。对同一种气体和吸附剂来说,在物理吸附和化学吸附出现的温度范围之间往往可以划出明显的界线。然而,并非随时都能这样划分,在某些情况下,当活化能不大时,化学吸附在低温下也会出现(图1-17),此时,可以根据放出热量的大小来区别化学吸附和物理吸附。

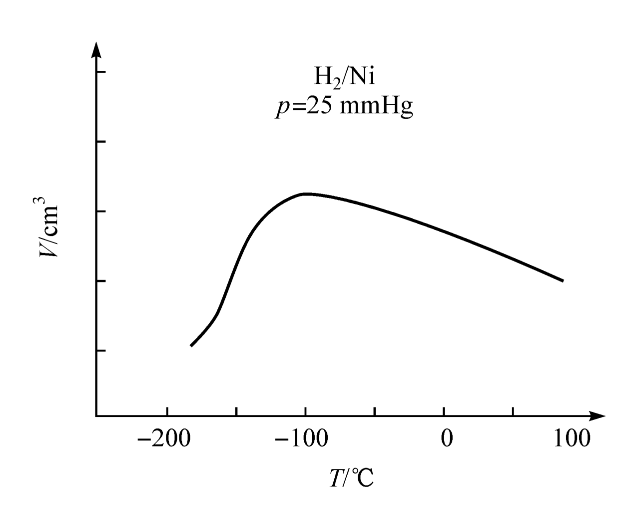


图1-17　镍对氢的吸附等压线

1 mmHg=1.333 22×10^{2} Pa

但是,上述判别标准有时也不完全可靠,因为可能存在过渡情况。某些作者将化学吸附分为两类,对快速的化学吸附作用保存了"化学吸附"的名称,而对吸附速率可以测量的另一类称为"活化吸附"[61]。

2. 化学吸附定律

下面专门讨论固体对气体的化学吸附。

吸附量通常以单位质量吸附剂所吸附的气体体积(按标准状况计算,例如cm^3/g)。气体吸附量是温度T和压力p的函数;实验数据一般以等温和等压线来表示。图1-18是典型的钨对氢的化学吸附等温线。从图1-18可以观察到饱和现象,此曲线与第一类BET等温线相似

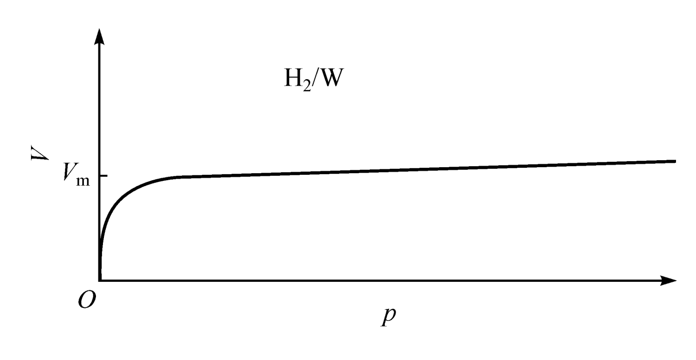


图1-18　钨对氢的化学吸附等温线

Langmuir首先开展了理论研究工作[62],他研究了高温和低压下金属对气体

的吸附。在他的实验条件下,物理吸附并不存在,而化学吸附已经达到真正的平衡(也就是可逆平衡)。Langmuir 提出的物理模型在催化学说方面起了相当大的作用。他的建议可以归纳为下列几点:①表面是均一的;②形成单分子层以后,吸附立即停止;③吸附和解吸过程与液体的蒸发和凝缩过程类似。吸附速率与分子对自由表面的碰撞数成正比

$$v_a = ap(1-\theta)$$

式中:θ——已被吸附分子覆盖的表面分数(简称表面覆盖度)。

解吸速率与吸附分子数目成正比

$$v_d = b\theta$$

平衡时,$v_a = v_d$,因此 $\theta = ap/(b + ap)$。令 λ 表示吸附系数 a/b,可得式(1-16)

$$\theta = \lambda p/(1 + \lambda p) \quad (1-16)$$

这就是 Langmuir 等温公式。还可以把 λ 和温度的关系更明显地表达出来,按照气体分子运动论,系数 a 与 $T^{1/2}$ 成正比,而系数 b 则与 $\exp(-E/RT)$ 成正比,其中 E 是以 1mol 计算的吸附热。吸附系数可以写成下面的形式

$$\lambda = A\exp(E/RT) \quad (1-17)$$

在恒压下改变温度 T 时,式(1-16)描述的就是等压线。设 V_m 为该表面上形成单分子层所需的气体体积,那么显然 $\theta = V/V_m$,将此式代入式(1-16),得到

$$V = V_m\lambda p/(1 + \lambda p)$$

坐标原点上等温线的斜率为:$(\mathrm{d}V/\mathrm{d}p)_{p=0} = \lambda V_m$,而渐近线方程(当压力无限增加时)为 $V = V_m$,假如吸附系数足够大,则低压下(有时只有几个毫米汞柱)就可能达到饱和;反之,当吸附系数很小时,等温线上相当长的一段接近直线,并且其斜率与起始斜率相等。直线上 $V \approx V_m\lambda p$,只要表面覆盖度不大,此式始终成立。

现在介绍作为 Langmuir 理论基础的一些物理概念。在实验工作中,Langmuir接触的是金属晶体和分子较小的普通气体(氢、氧、氮等)。他假定金属表面上每一个原子都是吸附中心,并且每个吸附中心都能够拉住一个吸附粒子。当表面上所有的中心都被占据时才算达到饱和($\theta=1$)。对均一的表面来说,所有的中心都是等同的,它们具有相等的吸附热。在 Langmuir 的理论中,认为每个中心只吸附一个分子,因此,如果知道 V_m 的数值,就很容易算出 1g 吸附剂带有的中心数目。

这里必然会产生这样的问题,价饱和的稳定分子,如 H_2 或 O_2,如何才能和表面原子形成强键?曾经假定过这种分子的分解和吸附是同时发生的;并且此时每一个中心只吸附一个原子,而不是一个分子;表面饱和时形成的是单原子层,而不是单分子层;每个气体分子占据两个中心,而不是一个中心。将分子氢通过加热到高温的钨表面时,它就能变成原子氢,这一事实证明了上述假定。由此可以得出这样的结论:吸附和化学反应间的相似程度大于它和蒸发等物理过程的相似程度。可以这样认为:吸附时气体分子和表面吸附中心之间发生了化学反应。

假如吸附过程中并不发生分解反应,则每个基本反应只要有一个中心(以 Z 表示吸附中心)参加:

$$M + Z \Longrightarrow MZ$$

但是,对每一个像氢分子那样的气体分子,就需要两个中心

$$M_2 + 2Z \Longrightarrow 2MZ$$

质量作用定律也适用于吸附平衡。自由的和已占据的吸附中心浓度依次以 [Z]和 [MZ]表示,不难相信,在无分解反应的情况下

$$[MZ]/[M][Z] = K; \quad \theta/(1-\theta) = \lambda p$$

而在分解的情况下

$$[MZ]^2/[M_2][Z]^2 = K; \quad \theta/(1-\theta) = \lambda p^{1/2}$$

由于考虑到[MZ]/[Z] 恰好等于 $\theta/(1-\theta)$,并且气相中分子浓度与压力 p 成正比,所以可以写出右面的等式,第一个等式与等温式(1-16)完全一致,而第二个等式可以改写成下面的形式

$$\theta = \lambda p^{1/2}/(1 + \lambda p^{1/2}) \tag{1-18}$$

用更严格的方法——统计运算方法,也可以推导出等温式(1-16)和式(1-18)。

关于 Langmuir 模型与实验数据相符的看法上,只有当吸附测量精度较差的条件下才能成立。现在大家已经公认,即使在最好的情况下,Langmuir 吸附等温线也或多或少地带有近似的性质。即使如此,Langmuir 模型仍然保持相当大的理论价值,它是所有后来的更复杂模型的起点。同时,这个模型还具有很大的实用意义,它是研究多相催化反应动力学相当简便的基础。改良的 Langmuir 模型有以下几种。

(1) 固体表面在能量上是非均一的。换句话说,即不是所有吸附中心都是等同的,中心按吸附热的不同而存在着某种分布,并且在一定范围内这种分布可以认为是连续的(非均一性)[63]。对全部第 i 种吸附中心(吸附热为 E_i),可以写出如下的 Langmuir 等温公式:$\theta_i/(1-\theta_i) = \lambda_i p$(其中 θ 表示第 i 种中心已经吸附的分数;$\lambda_i = Ae^{E(i)/RT}$,λ_i 是第 i 种中心的吸附系数)。此外,令 n_i 表示第 i 种中心的总数,所有已吸附中心的总分数为

$$\theta = \sum_i \theta_i n_i / \sum_I n_i = \sum_I [n_i/(\sum_I n_i)][\lambda_i p/(1 + \lambda_i p)] \tag{1-19}$$

显然,选择适当的中心分布函数,就可以得到任何需要的经验等温线。但是,这种经验模型的根本缺点就在于不可能臆断地确定分布函数。因此,可以这样进行:先指定几种不同的吸附中心按吸附热的分布函数,然后再找出合适的等温公式。在个别情况下,当表面上只有一种中心时,等温式(1-19)就简化为 Langmuir 等温式(1-16)。假如中心按指数定律分布

$$n_i = n_0 \exp(-E_i/E_0)$$

式中:n_i——吸附热,是 E_i 的中心数目。

式(1-19)右边的总和在 θ 比较小的情况下可以算出,最后得到的结果为

$$\ln\theta = (RT/E_i)\ln p + \text{常数} \tag{1-20}$$

这就是 Freundlich 曾经作为纯经验公式提出的等温公式,并且后来由 Zeldovich 用上述推导方法再次获得的公式[64]。

(2) 固体表面是均匀的。由于吸附粒子间的相互作用,吸附热随着覆盖度而逐渐变化,这就等于假定式(1-16)中的吸附系数是 θ 的函数。从表面均一而在吸附层中存在相互作用这种观点出发得到的模型,比前一种模型(表面非均一,无相互作用)更成功。实际上,只要恰当地考虑吸附粒子之间的相互作用,就可以算出函数 $E(\theta)$。但在前一种模型中,中心按吸附热 E 的分布函数只能根据实验数据求得。应当强调指出,非均一性和相互作用决不相互排斥。因为在非均一的表面上也可能发生吸附分子间的相互作用。因此,一个很重要的问题是要建立相互作用和表面非均一性之间的联系。

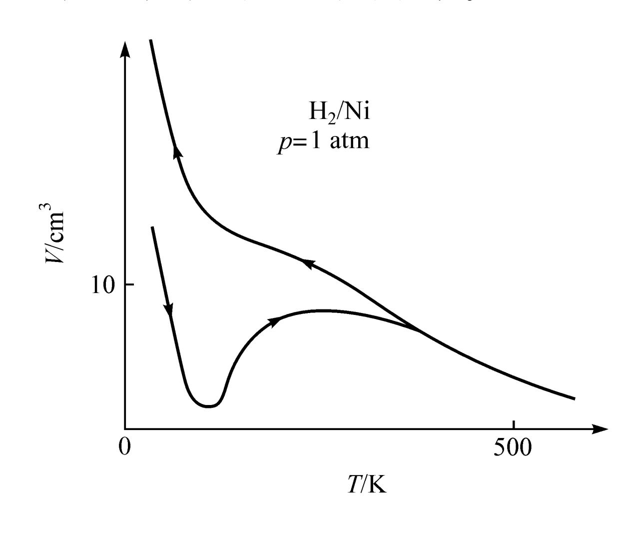


图 1-19 氢在含镍硅藻土上的化学吸附准平衡状态(Taylor)
1atm=1.013 25×10^5 Pa

进一步研究化学吸附等压线,可以证实化学吸附现象是复杂的。在最简单的等压线上可以看到一个极大值曲线的上升部分相当于所谓的"准平衡"状态,因为实际上,在低温范围内解吸速率极小,而吸附速率则随表面覆盖度增加而减小。曲线的下降部分相当于真正的平衡状态:$v_a = v_d$。由于化学吸附是放热过程,所以按照平衡移动原理,导数 dV/dT 显然应当是负的。通过观察吸附滞后现象证实了上面提出的关于等压线形状的解释。在升高和降低温度过程中得到的吸附曲线上,只有相当于真正平衡的下降部分才彼此重合(图 1-19)。因而,等压线的上升部分重复性较差,它的形状取决于建立平衡的时间。

Langmuir 理论等压公式[式(1-16)]

$$V/V_m = A\exp(E/RT)p/[1 + A\exp(E/RT)p]$$

式中:P——常数。

在低压范围(覆盖度小)可简化成如下的形式

$$V/V_m = A\, p\exp(E/RT)$$

其中

$$p \approx 0$$

忽略 A 和温度的关系,得到

$$\ln V = E/RT + \text{常数};\quad d(\ln V)/dT = -E/RT^2 \tag{1-21}$$

$$(dV/dT)/V = -E/RT^2 \tag{1-22}$$

因此，对均一的表面，等压线的斜率与吸附热有关，吸附热增加，斜率减小。但是假如 E 和 V 有关（非均一性），则式（1－22）完全失去意义。在许多情况下，等压线上会可能出现几个极大值（图 1－20）。根据上面的解释，曲线上的每一段下降部分，相当于某一类吸附中心已达到了真正的平衡，而曲线上的每一段上升部分则相当于准平衡状态。存在这种形状的等压线，相当有力地证明了表面是非均一的。但必须注意，还可能有别的解释。

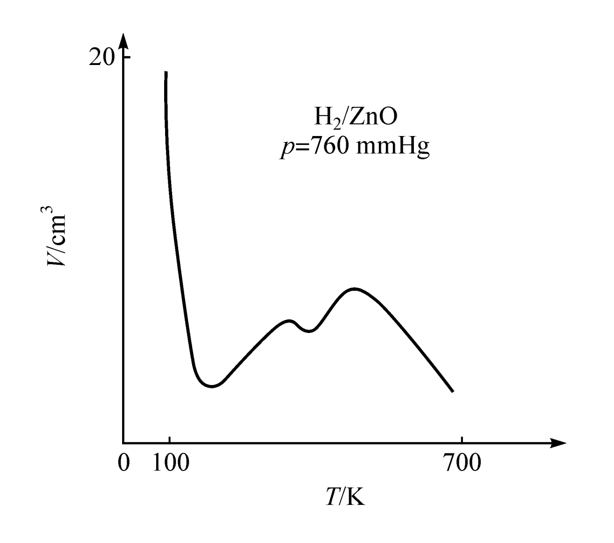


图 1－20　有两个极大值的等压线[77]

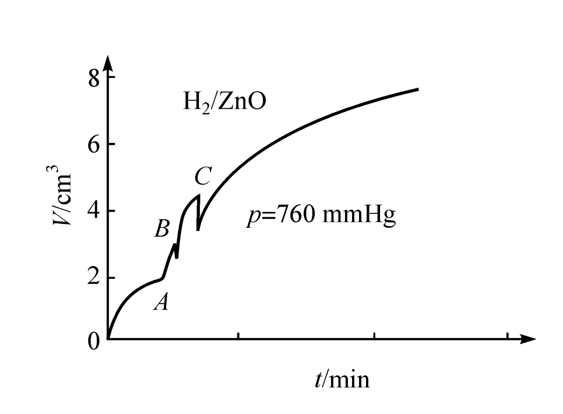


图 1－21　加热时的吸附和重复吸附现象[65]

被 Taylor 和 Liang 发现的 H_2-ZnO 体系的吸附-解吸现象[65]，可以作为表面非均一性无可争议的证据。在盛氧化锌样品的吸附容器内，通入相当于 1atm 和 0℃温度的氢气，并且测量吸附气体量和时间的关系（图 1－21），A 点上吸附气体量达到了某个可以认为是平衡的数值。然而，如果这时迅速升高温度至 111℃，就可以观察到吸附气体量又重新增加，这说明尚处于等压线的上升部分。达到新的平衡（B 点）以后，再将温度升高到 154℃，与前面不同，这时升高温度却引起气体迅速解吸，然后再缓慢地吸附，最后又达到了新的平衡（C 点）。再迅速将温度从 154℃增加到 184℃，还可以观察到类似的现象。

3．吸附热

吸附时产生的热效应是非常重要的，根据吸附热数值的大小可以判断吸附的类型（物理或化学吸附）。同时，吸附热与吸附等温线的形式以及催化剂表面非均一性等问题都有关系。吸附热可以用各种量热方法直接测定，或者通过测量吸附气体体积间接求得。后面这种方法采用的是下列关系式[与式（1－22）比较]

$$d(\ln V)/dT = -E/RT^2, \qquad \text{当 } p = \text{常数（沿等压线）}$$

或者

$$d(\ln p)/dT = -E/RT^2, \qquad \text{当 } V = \text{常数（沿等量线）}$$

上面的关系式并未明显地假定表面是均一的（E＝常数），下面列出的是吸附热 E（kJ/mol）的一些实际数据：H_2 在 Cr_2O_3 上，25℃，151.2～302.4；CO 在

Cr_2O_3 上，25℃，50.4～121.8；H_2 在 Pt 上，0℃，42～75.6；O_2 在 W 上，0℃，180.6～609；N_2 在 Fe＋Al_2O_3(1.3%)上，约 400℃；147.0。

在大都数情况下，列出的是 E 的数值范围。但这并不意味着测量不够精确，而是因为 E 不仅和温度有关，并且和表面覆盖度也有关系。实验指出，吸附热随表面覆盖度增加而逐渐降低，一般说来，各种体系的 $E(V)$[或 $E(\theta)$]函数形式都各不相同。现在以一个早期的 Roberts 的仪器(图 1－22)为例来讨论，该仪器可以用来测定已经部分覆盖的表面吸附少量气体时放出的吸附热。

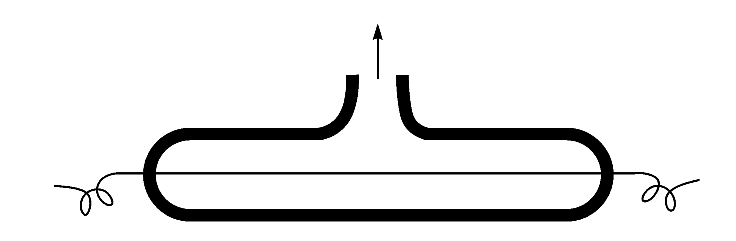


图 1－22 Roberts 的仪器[67]

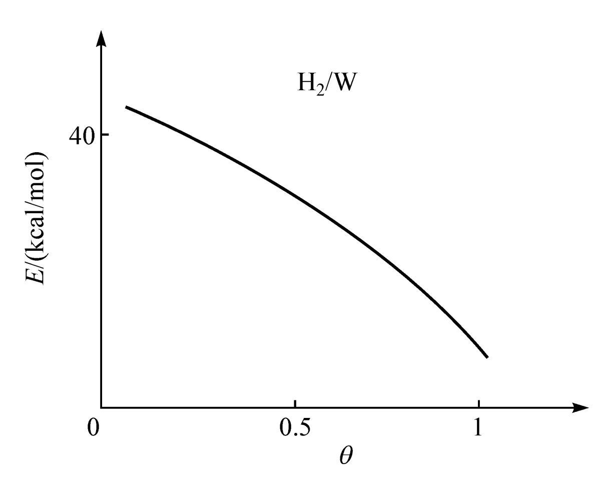


图 1－23 氢在钨上吸附时微分吸附热的变化情况[67]

在圆筒形安瓿瓶的轴上，装一根拉紧的钨丝，该钨丝预先曾在高真空中通电加热进行脱气，它的几何表面积为 0.55 cm^2。通入安瓿瓶少量体积为 V 的氢气，在室温下(22℃)，氢气迅速而不可逆地吸附，吸附时放出的热量使钨丝温度升高 dT，温度升高的数值可由金属丝的电阻求得。知道了 dT 和金属丝材料的比热容，就能计算放出的吸附热 dQ，然后再由此算出微分吸附热，也就是换算成 1mol 吸附气体的吸附热量。虽然得到的实验数据相当分散，但是仍然可以确定，微分吸附热由自由表面的 189 kJ/mol 降到完全吸附的 63 kJ/mol (图 1－23)。

必须注意，在讨论的例子(氢在钨上)中，吸附时气体分子发生了分解，每个中心最多只能吸附一个氢原子，达到完全饱和时表面上吸附的氢原子数目为 $8.8\times10^{14}\ cm^{-2}$。此数目与表面上的钨原子数目接近，因为在(110)和(100)晶面上，钨原子数目分别为 $7.8\times10^{14}\ cm^{-2}$ 和 $5.5\times10^{14}\ cm^{-2}$。并且还应当考虑到金属表面是不光滑的。显然，根据上面这两个数值的符合，可以认为，只有表面上的钨原子才对氢起吸附中心的作用。实验证明，气体在金属上的吸附热与所取金属样品形状的关系比较小，无论是金属丝、粉末，还是在真空中气化得到的薄膜，结果都一样。

采用表面非均一性的假设，能够简单地解释微分吸附热随覆盖度增加而下降的现象。可以认为，随着吸附分子浓度增加，吸附热越来越小的中心逐渐开始吸附。然而，很难设想，为什么吸附中心按吸附热的分布与样品形状(丝、薄膜、粉末)

无关。但是,吸附分子相互作用(在均一表面上)的假设似乎更接近真实情况,根据这一假设,原始的表面是均一的,但在吸附过程中表面逐渐发生变化,并且这种变化能以各种不同的形式进行。

原来有人认为,吸附粒子间是相互排斥的,这种排斥作用会使吸附热减小,而且,它的影响随吸附粒子浓度的增加而增加。产生排斥作用的原因可能是吸附分子具有相同符号的电荷,或者是它们具有平行的偶极矩。吸附时表面位能的变化证明了确实存在这种电荷和偶极矩。然而,静电力的作用半径仅仅和分子大小相同。因此,由这种力引起的排斥作用,只有在接近饱和的表面上才可以比较显著,但是这一点与吸附热降低的实验数据不相符合。

更令人满意的解释是由分析吸附剂和吸附质之间力的本质出发的。化学吸附时,由于电子交换,使固体中的电子分布状态发生了变化,以吸附粒子带负电子原子的情况为例,随着表面覆盖度的增加,吸附热变得越来越小的现象的产生,不仅是由于前面提到的静电作用,也由于原来中性的气体分子需要从固体得到电子,而从固体夺取电子则越来越困难。但这种解释只适用于有自由电子的固体(半导体)。总而言之,无论吸附热随覆盖度增加而降低的机理怎么样,在任何情况下,它与 Langmuir 等温线描述的现象并无关系。

4. 吸附动力学

在许多情况下,化学吸附速率是完全可以测量的,吸附量对时间 t 的关系曲线与经典动力学曲线很相似。过程开始时速率最大,随时间 t 增加,速率逐渐趋向于零。同时,在每一个指定的瞬间,速率 $v = v_a - v_d$,显然,开始时覆盖度小,解吸速率 v_d 也很慢,因此,起始速率 v_0 就相当于自由表面上的吸附速率,采用 Arrhenius 关系式,可以从 v_0 和温度的关系求出吸附活化能 Q_a

$$d(\ln v_0)/dT = -Q_a/RT^2$$

假如 Q_a 与温度 T 有关系(即使略微有关),就应当采用 Arrhenius 公式的积分形式

$$(\ln v_0)_{T'} - (\ln v_0)_T = (Q_a/R)(1/T - 1/T') \qquad (1-23)$$

下面列举一些实验数据:

气体	吸附剂	温度范围/℃	Q_a/(kJ/mol)
H_2	Fe	80～120	44.1
H_2	Ni	0～20	6.3
N_2	W	400～750	42～105
H_2	ZnO	约 400	46.2

在某些情况下,吸附活化能 Q_a 实际上等于零,化学吸附速率甚至在低温时已经非常之大,例如,−183℃时氢在铁薄膜(由气化法制得)上的化学吸附(Beeck[66])。

由能量图(图 1－24)很容易看出,解吸活化能 Q_d 与吸附热 E 和吸附活化能 Q_a 的关系符合下面的经典公式

$$E = Q_d - Q_a \tag{1-24}$$

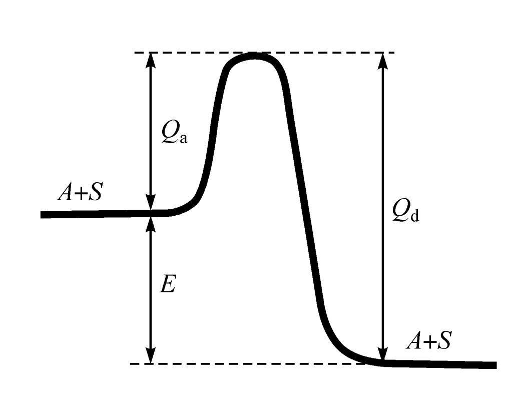


图 1－24　分子不分解时气体的吸附和解吸能量图

式(1－24)对任意两个一正一反的过程都是适用的,运用式(1－24)可以计算 Q_d。由于数值 E 通常是相当大的,在同一温度下,v_a 表示式中的指数项往往要比 v_d 表示式中的指数项大很多倍。既然吸附是一个活化过程,应当也包括假定 $Q_a = 0$ 的 Langmuir 模型。这样包括进去并不影响吸附等温式(1－16),因为在该式中,上面提到的指数项已经化为 $\exp(E/RT)$了。

从下列方程式出发

$$v_a = ap\exp(-Q_a/RT)(1-\theta)$$
$$v_d = b\exp(-Q_d/RT)\theta \tag{1-25}$$
$$v = v_a - v_d = ap\exp(-Q_a/RT)(1-\theta) - b\exp(-Q_d/\theta)$$

并且将吸附速率用下式表示:$v = -\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t$(其中 t 为时间),得到动力学方程式

$$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t = ap\exp(-Q_a/RT)(1-\theta) - b\exp(-Q_d/RT)\theta$$

这一方程式也可以写成更简练的形式

$$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t = v_0(1-\theta/\theta_m) \tag{1-26}$$

式中:v_0——起始速率,$v_0 = ap\exp(-Q_a/RT)$;

θ_m——平衡覆盖度,$\theta_m = \lambda p/(1+\lambda p)$,$\theta_m$ 也就是式(1－16)中的平衡覆盖度。

积分式(1－26),得到

$$\theta = \theta_m[1-\exp(-v_0 t/\theta_m)] \tag{1-27}$$

假设 $Q_a = 0$,得到的结果自然也不会有什么改变。式(1－26)和式(1－27)一目了然,并且它们的形式和一般的均相反应动力学公式相似。

按照式(1－26),吸附速率 v 随表面覆盖度 θ 增加而直线下降;起始速率 v_0 和压力 p 成正比,这一点与普通的一级反应相同。遗憾的是关于吸附速率的精确数据极少见到。产生实验上困难的原因,可能是吸附速率太慢或太快,或者是测量结果重复性太差。

现在就来研究一下氢和氮在各种金属上的吸附情况,这是与合成氨有关的例子。想到在这种情况下会发生分解作用是有根据的,式(1－25)可能需要改变形式,因为根据活化络合物中包括一个或两个中心,下列反应

$$M_2 + 2Z = 2MZ$$

的速率既可能与$[M_2][Z]$浓度乘积,也可能与$[M_2]^{1/2}[Z]$浓度乘积成正比。因而,起始速率 v_0 应当与压力 p 或 $p^{1/2}$ 成正比。假如不承认吸附活化能随表面覆盖度

增加而不断增大，那就无法满意地解释化学吸附动力学数据。

氮在合成氨用的各种催化剂上的化学吸附是一个典型的例子，这类催化剂是由含助催化剂的还原铁所组成。在 760 mmHg 压力和约 200℃的温度下，氮以显著的速率开始被吸附，但在这样的温度下，速率毕竟还不够大，实际上还难达到平衡覆盖度，数小时内吸附速率无显著的变化，只有在 400℃左右才开始进入真正的平衡区域。在后面这种温度下，吸附速率相当大，第一分钟内，就可吸附使表面饱和所需量的 70%（2h 后即可达到平衡）。吸附热由 184.6 kJ/mol 降到 134.4 kJ/mol，同时吸附活化能由 42 kJ/mol 增加到 90.3 kJ/mol。根据式(1-24)，容易算出解吸活化能变化很小，只从 225.8 kJ/mol 变化到 224.7 kJ/mol。

将含两种助催化剂（1.3% Al_2O_3，1.6% K_2O）的铁催化剂的实验数据，用吸附速率 dv/dt 对吸附量的关系曲线来表示（图 1-25）。假如 Q_a 和 Q_d 与 V 成直线关系，曲线就可以解析成下面的方程[68]

$$dv/dt = 0.02p\exp(-2.1V/RT) - 0.000\,957\exp(0.8V/RT)$$

对含一种助催化剂（0.8% Al_2O_3）的铁催化剂，曾经直接测得 Q_a 和表面覆盖度成直线关系。实验是在准平衡区（200～250℃）进行的，并且覆盖度相当小，因为在这样的条件下，与 v_a 相比可以忽略 v_d。

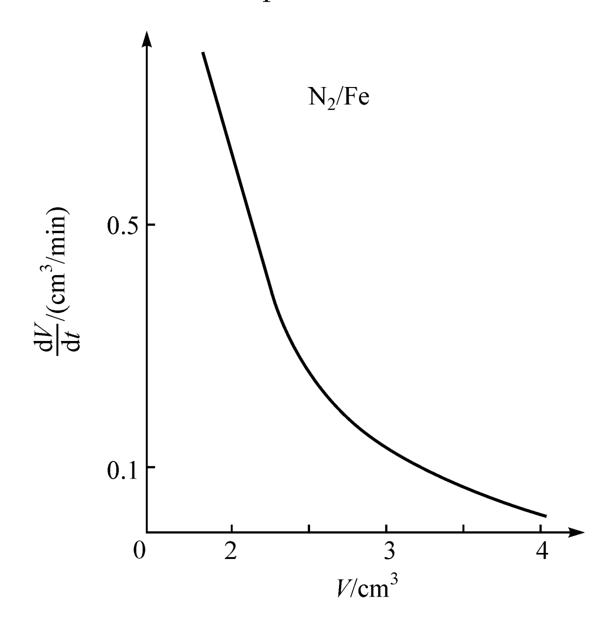


图 1-25 氮在合成氨用铁催化剂上的吸附速率[68]

氢在铁薄膜上的吸附被同时存在几种类型的化学吸附而复杂化了。测量由气化制得的铁薄膜上的吸附速率得到了如下的表示式[72]：$d\theta/dt = kp^{1/2}e^{-\alpha\theta}$。很容易看出，$Q_a$ 随 θ 增加而直线地增大。在给定的实验温度下，实验数据并不特别偏重任何一种起始速率和压力之间的依赖关系。氢在纯铁薄膜、镍和钯上的吸附速率与压力的平方根 $p^{1/2}$ 成正比；氮在含两种助催化剂的铁催化剂上或氢在钨上的吸附速率，都和 p 成正比。因此，以吸附速率与浓度乘积$[M_2][Z]$或$[M_2]^{1/2}[Z]$成正比为基础导出的两种动力学公式中，不可能固定地选择某一种。活化能 Q_a 随覆盖度增加而改变的现象，可以用吸附热 E 改变的理由同样进行解释，也就是说，可以用表面的非均一性，或者吸附粒子之间的相互作用来解释。

现在不再进行有关活化能和覆盖度之间关系的物理意义的讨论。下面来讨论 Q_a 随覆盖度增加而直线增大时的化学吸附动力学，Q_a 和覆盖度的关系可以用下式表示

$Q_a = m + n\theta$ 时，吸附速率为

$$v_a = ap\exp[-(m+n\theta)/RT](1-\theta)$$
$$= ap\exp(-m/RT)\exp(-n\theta/RT)(1-\theta)$$

假如 θ 比 1 小得多，那么，$1-\theta\approx 1$，动力学公式具有如下形式

$$d\theta/dt = v_0\exp(-\alpha\theta) \tag{1-28}$$

其中

$$\alpha = n/RT$$

式(1-28)代替了完全基于 Langmuir 模型的方程式(1-26)。

动力学公式(1-28)是由 Zeldovich[69] 在研究 MnO_2 对 CO 的吸附动力学时首先提出来的，以后又由 Elovich[70] 通过研究 H_2-Ni 和 C_2H_4-Ni 体系，以及 Thon[71] 研究 H_2-Cr_2O_3、H_2-ZnO、CO-MnO 等体系，以及 Portor 和 Tompkin[72] 研究 H_2-Fe 体系进行了验证。

将式(1-28)积分以后，得到

$$\theta = (1/\alpha)\ln(\alpha v_0 t + 1) \tag{1-29}$$

其中，v_0 相当于起始活化能 $Q_a = m\ (\theta=0)$ 时的起始速率。

动力学公式(1-28)和式(1-29)比式(1-26)和式(1-27)更好地和实验数据相符合。吸附活化能随覆盖度增加而增大是一个相当普遍公认的事实，但是，Laidler[73] 仍不同意这种观点。不应当忘记推导式(1-28)时，曾经假定过覆盖度很小，并且解吸作用可以忽略，然而式(1-26)和式(1-27)却并不具有这种限制。

如果假设吸附活化能 Q_a 随覆盖度增加而直线增加，解吸活化能 Q_d 随覆盖度增加而直线下降，那么，也可以推导出对 0～1 之间任意覆盖度 θ 都适用的普遍公式。然后再令 $d\theta/dt=0$，即可得到如下的吸附等温公式

$$\lambda_0 p = [\theta/(1-\theta)]\exp(-\Delta E/RT) \tag{1-30}$$

式中：λ_0——自由表面($\theta=0$)上的经典吸附系数；

ΔE——吸附热的变化值(相对其起始值而言)。

假定：$\Delta E = -\gamma RT\theta$(其中 γ 为某个常数)，这时，等温公式(1-30)就变成 Temkin[74] 等温式

$$\lambda_0 p = [\theta/(1-\theta)]\exp(\gamma\theta) \tag{1-31}$$

它可以代替 Langmuir 等温公式。

当平衡时，θ 接近 0.5，式(1-31)又可以写成如下的形式

$$\theta = (1/\gamma)\ln(\lambda_0 p) \tag{1-32}$$

Zeldovich 动力学公式和 Temkin 等温公式是 Langmuir 原始模型经过改良以后得到的结果，改良的目的在于使模型与实验数据更加符合。然而理论(模型)仍需不断完善，因为在化学吸附动力学中尚有无数不清楚的问题。

5. 吸附是多相催化反应的一个阶段

按照 Taylor 的假设，化学吸附是催化过程必经的阶段。但是，还必须弄清楚

这个阶段是否是最慢的阶段,换句话说,也就是它是否是控制整个催化过程的速率。最慢的阶段可能是在吸附中发生的某个纯粹的表面过程,Langmuir 和 Hinshelwood都曾提出过这样的假设:纯粹的表面过程是起控制作用的。按照他们的假设,催化剂表面上每一种反应物质的浓度与平衡时的相同,也就是与无反应时的相同。知道这些物质的吸附系数,就可以计算出它们的浓度。根据 Langmuir 模型,在有 A 和 B 两种气体吸附的情况下,下列式子成立

$$\theta_A = \lambda_A p_A / (1 + \lambda_A p_A + \lambda_B p_B)$$

$$\theta_B = \lambda_B p_B / (1 + \lambda_A p_A + \lambda_B p_B)$$

上面的表示式也可以概括成对任何复杂混合物都能通用的式子

$$\theta_i = \lambda_i p_i / (1 + \sum \lambda_i p_i) \qquad (1-33)$$

每一种气体占据的表面分数 θ_i 与气体的分压和吸附系数成正比

$$\theta_i / \lambda_i p_i = \text{常数}$$

吸附系数 λ_i 起十分重要的作用。例如,假如两种气体的吸附热相差 21 kJ/mol,则在 500 K,它们的表面覆盖度相差 150 倍,因此在 $\sum \lambda_i p_i$ 中,就可以舍弃相当于吸附较弱的气体的各项。

Langmuir-Hinshelwood 假设不可能直接验证,但是根据这个假设得到的动力学公式却可以和实验结果相比较。必须注意,式(1-33)完全没有考虑吸附热随覆盖度增加而变化,更没有考虑表面上某些气体的存在对这种变化的影响。下面的例子可以说明这种简化与实验矛盾到何种程度[75]。

220℃时合成氨催化剂 $Fe + Al_2O_3$ 的纯净表面能吸附 12 cm^3 的氢;如果表面上已经预先吸附了 12 cm^3 的氦,则能吸附 13.8 cm^3 的氢。在这两种情况下,氢的分压是相同的(12.3 mmHg),因而,在第二种情况下,根据式(1-33)得到的覆盖度要比实际观察到的小得多。CO 和 H_2 在 Fischer-Tropsch[76]合成法用的钴催化剂上吸附时,也发现有类似现象。

原则上,多相催化反应的控制阶段有可能是反应物质的化学吸附过程,或者,也可能化学吸附速率与反应控制阶段的速率有相同的数量级。在这类情况下,不可能达到平衡。因此,如果只知道吸附规律,并不能求出反应过程中反应物质的表面浓度。此时表面上也可能建立起某种不随时间变化的状态,但这种状态与真正的吸附平衡并无相似之处。

式(1-33)只有在吸附系数选择合适的条件下才能应用,这时得到的是所谓的动力学吸附系数,与静态吸附系数有本质上的差别。最后,还必须再一次强调指出,化学吸附毫无疑问是多相催化反应的一个阶段,但是绝对不能将催化现象和这里讨论的平衡化学吸附现象混为一谈。

6. 吸附粒子的迁移[52]

吸附粒子有两种平均寿命:第一种是吸附粒子在表面上的平均寿命,这是指粒

子吸附和解吸之间的平均间隔时间;第二种是吸附粒子在某一个中心上的平均寿命,这是指吸附粒子从一个吸附中心到另一个吸附中心做两次跃迁之间的平均时间,后面这个数值决定了吸附粒子在表面上运动时(二度空间)的迁移率。

表面上的平均寿命与吸附热 E 有关

$$\tau=\tau_0 \exp(E/RT)$$

其中,τ_0 取决于吸附粒子失去的自由度数目。随着吸附粒子保留的自由度数目增加,τ_0 也增加。例如,假定粒子只失去一个平动自由度(表面上的理想迁移),并且保持垂直于表面上的振动能力,则 $\tau_0=10^{-12}$ s。假如这种振动是不可能的(可迁移的薄膜),如低温下,即 τ 比前一种情况略微大一些,τ 的数值随温度增加而减少。当粒子吸附时,失去了所有三个平动自由度(定位吸附),$\tau_0 \approx 10^{-16}$ s。

因此,吸附热相同时,吸附粒子在表面上的"活动性"越大,它在表面上的平均寿命也越长。

吸附中心上的平均寿命 τ' 与粒子从一个中心跳到邻近的中心时必须克服的位能垒 e 的大小有关:$\tau=\tau_0' \exp(e/RT)$。由于 τ_0' 和 τ_0 的数量级相同,并且通常 $e \ll E$,因此,时间 τ' 比 τ 要短得多。在低温和常温下,吸附往往是定位的。因此,假如 $E=42$ kJ/mol,则在 $T=300$ K 时,吸附粒子在表面上平均停留 10^{-9} s。假如 $e=21$ kJ/mol,那么,在同样的条件下,粒子在一个中心上的平均寿命为 10^{-12} s,因而吸附粒子在离开表面前平均要完成 10^4 次跃迁。

上面进行的统计运算可以更好地表明吸附机理,并且也使人们了解,当表面对粒子吸附作用很强时(E 数值大),吸附粒子之间的相互作用是怎样成为可能的。

以上是在经典(平衡态)热力学框架内对催化现象概括出的一些重要规律。经典热力学早已有成熟的理论,它对物理学、化学和自然科学的其他领域产生过并将继续产生着重要作用。对像催化这样复杂的自然现象之所以能从热力学获得这些规律,就在于热力学的普适性。这是由热力学方法本身具有综合性的特点决定的。它能抓住宏观对象的共同特点进行综合,并概括出有指导意义的规律和对事物本身指出其发展趋向以及达到的程度。但是,这种理论的主要不足之处是只限于描述处于平衡态和经受可逆过程的体系,只能得出一般性的结论,因此主要适用于研究孤立或封闭体系;对于一个具体的问题,要想了解过程的全貌和细节并阐明其机理,还必须依靠动力学的研究。动力学方法对于阐明具体过程(这些是可逆过程)的行为,无疑是必不可少的。但是,要对一个具体现象做适当的动力学描述,通常还需要对现象的细节有充分了解,而这在实验上并不总是容易实现的。另外,动力学描述,通常又只限于具体问题,因而又不易得到像热力学方法所能得到的一般性结论。

回顾半个多世纪以来催化这门科学的发展历史,可以概括地认为:它是在经典热力学的基础上加上动力学的分析手段发展起来的。这里所说的动力学只是一般意义上的。例如,可理解为宏观动力学的,即速率系数是热平均的,没有涉及一些

微观现象,诸如能量的交换和调节以及基元表面反应速率系数等(动态学的)。

参 考 文 献

[1] 吴越. 催化化学(上,下册). 北京:科学出版社,1998

[2] Likholobov V A, Yermakov Yu I. Kinet Katal 1980, 21: 904(in Russian)

[3] Zakharov V A, Ryndin Yu. J Mol Catal, 1989, 56: 183

[4] Yang X, Stern C L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1994, 114: 1015

[5] Likholobov V A. Design of Catalysts Based on Metal Complexes Oxford. IUPAC/Black Well Sci Pub, 1992

[6] Yermakov Yu I, Zakharov V A, KuZnetsov B V. Catalysts by Supported Metal Complexes. New York: Elsevier Amsterdam, 1981

[7] Zarmaraev K I. Perspectives in Catalysis, Via Studies on molecular. Levelto new industrial Catalytic processes. Oxford IUPAC/Blackwell Sci Pub, 1992

[8] Shaikhutdinov Sh K, Kochubey D I. Catal Lett,1994, 28: 343

[9] Somojai G A, Madix R et al. Surf Sci. 1994, 299/300

[10] The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. V.4. Foundamental Studies of Heterogeneous Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis Amsterdam: Elsevier, 1982

[11] Sachenko V I. Usp Khim, 1986, 55: 462(in Russian)

[12] Boreskov G K. Heterogeneous Catalysis in the Chemical Industry. Moscow: Goskhimizdat, 1955(in Russian)

[13] Roginskii S Z. Heterogeneous Catalysis in the Chemical Industry. Moscow: Goskhimizdat, 1955(in Russian)

[14] Muetterties E L. Accounts Chem Res, 1970, 3:266

[15] Boreskov G K. Heterogeneous Catalysis. Moscow: Nauka, 1980 (in Russian)

[16] Shelden R A, Kochi J K. Catalysed Oxidation of Organic Compounds. New York: Acad Press, 1981

[17] Talsi E P, Klimov O V, Zamaraev K I. J Mol Catal, 1993, 83: 329

[18] Zamaraev K I. J Mol Catal, 1993, 82: 275

[19] Zamaraev K I, Kochubey D I. Kinet Katal, 1986, 27: 1031 (in Russian)

[20] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. J Am Chem Soc, 1978, 100: 170

[21] Kuznetzov V L, Romanenko A V, Mudrakovsv V A, Yermakov Yu I. In: Proc 8th Intern Congr Catalysis. 1984,5:3

[22] Gorodetskii V V, Block J H, Ehsasi M, Drachzel W. Appl Surf Sci,1994, 76/77: 129

[23] Krivoruchko O P, Zaikovskii V I, Zamaraev K I. Dokl AN. 1993, 329: 744 (in Russian)

[24] Khassin A A, Zaikovzkii V I, Parmon V N. React Kinet Catal Lett, 1998, 39: 431~441

[25] Boreskov G K. Catalysis in: Production of Surfuric Acid. Moscow: Goskhimizdat, 1954 (in Russian)

[26] Balzhinimaey B S, Ivanov A A, Lapina O B et al. Farad Disc, 1989, 87: 130

[27] Boreskov G K. Matros Yu Sh. Catal Rev Sci Eng, 1983: 25: 551

[28] Matros Yu Sh. Catalytic Processes Under Unsteady State Conditions. Amsterdam: Elsevier, 1989

[29] Kung H H. Catal Today, 1992, 11: 443

[30] Makarova D V, Yurieva T M, Kustova G N et al. Kinet Katal, 1993, 34: 4608

[31] Makarova O V, Yurieva T M, Phyasova L M et al. Kinet Katal, 1994, 35: 371

[32] John C S, Clark D M, Maxwell I E. New Insight into Zeolite Catalysis. Oxford IUPAC/Blackwell Sci

Pub, 1992

[33] Ono Y. Catal Rev-Sci Eng, 1992, 34: 179

[34] Bezonkhanova C P, Kalvachev Y A. Catal Rev-Sci Eng, 1994, 36: 125

[35] Zamaraev K I, Thomas I M. Adv Catal, 1996, 41

[36] Kozhevnikov I V, Matveev K I. Usp Khim, 1978, 47: 1231 (in Russian)

[37] Hill C L, Prosser-McCartha, Coord C M. Chem Rev, 1995, 143: 407

[38] Matveev K I, Zhichina E G, Odyakov V F. React Kinet Catal Lett, 1995, 55: 47

[39] Shilov A E. In: Activation and Functionization of Alkane. Hill. C L ed New York: Wiley, 1989

[40] Shilov A E. Catalysis with Organized Molecular System. Oxford IUPAC/Blakwell Sci Pub, 1992

[41] Panov G I, Khanritonov A S, Sobolev V I. Appl Catal 1993, 98: 1

[42] Sobolev G I, Dubkov K A, Panna O V, Panov G I. Catal Today, 1995, 24: 25

[43] de Donder Th. L'affinite. Paris: Gauthier-Villars, 1927

[44] Tully J C. Surface Science: The First Thirty Years (Duke C B ed.). North Holland Amsterdam: 1994, 667

[45] Boudart M. Ind Eng Chem Research, 1994, 33: 2900

[46] Lafffler D G, Schmidt J D. J Catal, 1976, 40: 440

[47] Boudart M. 1991. Kinetics of Chemical Processes. MA: Butterworth-Heieman Stoneham.

[48] Horiuti J, Nakamura T. Zeit Physik Chem, Neue Folge 1957, 11: 358～365

[49] Horiuti J. Adv Catal, 1957, 9: 339

[50] Tamaru K. Dynamic Heterogeneous Catalysis. Chapter 1 New York: Acad Press London, 1978

[51] 日丸谦二. 动态多相催化.朱传征,王成林译.上海:科学技术出版社,1981

[52] de Boer J H. In: The Dynamical Character of Adsorption. Oxford: Oxford Univercity Press, 1953, 234

[53] Taylor H S. J Am Chem Soc, 1931, 53: 578

[54] Balandin A A. Adv Catal Related Subject, 1969, 19: 1

[55] Beeck O. Disc Faraday Soc, 1950, 8: 118

[56] Rootsaert W J M, Sachtler W M H. Z Physik Chem, 1960, 26: 16

[57] Tanabe K, Tamaru K. J Catal, 1963, 2: 1963

[58] Sinfelt J H. Bimetallic Catlysis. New York: Wiley, 1983, 14

[59] Boudart M. J Am Chem Soc, 1950, 72: 1050

[60] Germain J E. Catalyse Heterogene, 1959

[61] Eley D. Adv in Catal, 1949, 1: 157～199

[62] Langmuir I. J Am Chem Soc, 1915, 38: 2221; 1918, 40: 1361

[63] Taylor H S. J Chim Phys, 1950, 47: 75; 123

[64] Zeldovich Ju B. Acta Physicochim USSR, 1935, 1: 961

[65] Taylor H S, Liang. J Am Chem Soc, 1947, 69: 1308

[66] Beeck O. Adv in Catal, 1950, 2: 151～195

[67] Roberts J K. Some Problems in Adsorption. London: 1939

[68] Brunauer S, Love K S, Keenen R G. J Am Chem Soc, 1941, 64: 751

[69] Zeldovich Ju B. Acta Physicochim URSS, 1934, 1: 449; Roginskiï C Z, Zeldovich Ju B. Acta Physicochim USSR, 1934, 1: 554; Taylor H S, Thon. J Am Chem Soc, 1952, 74: 4169

[70] Elovich S Ju, Chaiachorii F F. Acta Physicochim USSR, 1936, 5: 325; Elovich S Ju, Zabrova G M. Russ J Phys Chem, 1939, 13: 1716;1775

[71] Taylor H S, Thon N. J Amer Chem Soc, 1952, 74: 4169
[72] Porter J L, Tompkin E R. Proc Roy Soc, 1953, A217: 529; 544
[73] Laidler K J. Catalysis I, 1954
[74] Temkin M I, Pyzhev V M. Acta Physicochim USSR, 1944, 12: 327
[75] Zwietering P. Catalysis III, 1955
[76] Ghosh J C, Satri M V C, Kini K A. Ind Eng Chem, 1952, 44: 2463
[77] Taylor H S, Strother C O. J Am Chem Soc, 1934, 56: 586

第二章　表面反应动力学和动态学

第一节　从动力学研究到动态学研究

在工业催化中,研究和开发的根本目标就在于确定适用于一个催化工艺的有效催化材料和反应条件。从目前催化工艺日益增长的需求来看,除了现有的化学和石油化工工艺之外,还不断涌现出新的应用领域[1]:为了防止排放毒物,需要新的环境友好和环保催化剂;新的燃料电池的开发,催化剂需要进一步改进;生产附加值高的特殊化学品,需要开发新的催化材料;新的催化剂和生物过程相结合、可以从再生原料生产化学品等。用于这些新领域的催化剂,可以和现有的化学和石油化工中使用的完全不同。因此,简化开发新催化材料所需的有效方法是十分明显不过的。

应用与催化过程有关的化学上的直观知识和经验,可以发现和优化催化工艺,但新的催化材料还必须通过筛选,而后在反应器中测定和用各种各样的物理化学以及光谱技术加以表征。近年来,应用组合化学和高通量筛选方法(combinatorial chemistrey and high-throughput screening methodology)以开发新的固体材料已获得相当进展[2～5]。这种技术的一个显著优点,就在于无需对催化过程的详情具有广泛知识的情况下也能采用。据此,新发现的过程并不受研究者预想好的方案所限制,而且也不必拥有研究过程中由文献和实验积累获得的直观的全部优点。

多相催化作用常常需用各种各样的实验技术来研究,现代典型的研究包括下述一种或多种实验方法:①合成和检测催化材料;②表征体相和表面性质;③评估表面吸附性质和化学反应性;④确定催化剂的性能[6,7]。然而,在过程的研究和开发中,在某些方面,通过对反应动力学的定量分析以及和各种反应条件下的不同催化材料相比较,和(或)外推以补充这些实验研究也是非常重要和有用的。

最近,量子化学技术和计算机先进功能相结合方面的进展,已能对多相催化研究中提出的更加切合实际的活性中心进行模拟;对复杂的反应网络进行量子化学计算。由于这些实验的和理论的研究是在不同条件和在各种各样的催化材料上进行的,这显然对适宜的网络进行分析并把所有的结果归纳起来是很有用的。和量子化学计算结果以及实验研究结果结合起来的对动力学分析的一个重要结果,乃是可以把有关催化过程的定量知识,在分子水平上建立在动力学模型之中。这种从基本知识抽提出来的过程,在催化体系之间进行比较时就具有分子水平的基础,同时对设计新的催化体系也可以提供统一的原理[8～14]。

在本章中,除了着重描述表面反应从动力学研究到研究表面动态学的演变过

程之外，还将扼要介绍由实验和理论两方面考查获得的重要结果以及建立反应网络的分析方法。

一、宏观反应动力学

在化学反应中，一般地说，如果已经知道组成总反应的每个基元反应的速率（速率方程、速率常数和活化能），那么，就可以对总反应的动力学行为进行分析。例如，氢和溴的反应，总反应的动力学行为，如下式所示，比较复杂

$$反应速率 = k p_{H_2} \times p_{Br_2}^{1/2} / (1 + k' p_{HBr} / p_{Br_2})$$

但是，如果已知总反应的所有基元反应

$$Br_2 \rightleftharpoons 2Br$$

$$Br + H_2 \rightleftharpoons HBr + H$$

$$H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$$

那么，总反应的动力学行为就可以根据基元步骤的正、反方向的反应速率常数、活化能得到解释（参见本书第十章第二节）。在这样的气相反应中，每一个基元反应的速率常数和活化能都依赖于反应物、反应产物以及中间化合物的浓度。这样的近似同样也适用于溶液中的反应。

但是，在多相催化反应的情况下，发生反应的中介物（催化剂的表面）的活性，虽然同样也依赖于反应物、反应中间化合物以及反应产物的浓度，但在有些情况下，还有一些并不参与反应，但却吸附在催化剂表面上的无关物种。这是因为像金属表面的功函数、化学吸附等性质，对其共吸附物种的种类和量都相当敏感，在许多情况下，甚至还能和吸附作用一起导致表面的再构；有时，即使开始时的金属表面已通过光谱技术证明结构是完好的，但在工作条件下也可能变得明显不同；甚至，在氧化物的情况下，催化剂的氧化性能在氧化-还原反应中可以受到氧化和还原速率比例的影响，结果能使催化剂表面产生显著的变更，这也都依赖于反应物的相对浓度和反应温度。氧化物上氧的逸度是一个内在的热力学性质，它的变更，肯定会影响到氧化物本身的性质或它的催化活性；再如，在酸催化剂的情况下，工作催化剂的酸性质，肯定和催化活性有关，而它所处的反应条件，不一定是实际反应中最好的。

由此可见，催化剂并不像传统所定义的“不影响热力学平衡”，而是一种可以调整化学反应速率或选择性的物质。所以，一个特定的催化剂和反应体系，需要用反应中不同基元步骤的速率来表征。因此，催化反应理论上的表述，作为最终目的，必须要有动力学的计算。现时工业应用中的动力学研究，最普遍的步骤是在工业上有兴趣的参数范围内，于反应器中测定总包反应速率，然后考查其是否能被一个数学模型所设定。这里最常用的数学模型是 Langmuir-Hinshelwood 型（H-L）方程，这就是所谓的宏观动力学。以宏观动力学为基础建立起来的化学反应工程学和以研究反应机理为目的的微观反应动力学分析不同，其中的一个重要方面，包含

着利用半经验的速率表示式(例如,用指数定律表示的速率方程)和对一些效率,诸如热量和质量的传递、催化剂失活以及反应器稳定性等相联系的反应设备性能进行详细的分析。显然,这对进行设计的目的来说是相当方便和有用的[15]。然而,在表面上发生的化学过程,是由反应物和(或)产物与催化剂表面上的活性位结合的吸附以及生成反应中间化合物等一连串基元反应(步骤)所组成,尽管在一般的情况下,都要对每一个这样的基元步骤确定其指数前因子和活化能,但是,即使抽提出所有的动力学参数值,也总不是充分的。这里,还常常需要一些能在反应网络需要包括的化学详情,和实际观察到的由有限几个参数控制的反应动力学之间起折中作用的信息,在这方面,有几个问题是重要的。例如,在最一般的情况下,需要有几个动力学参数才能从反应网络计算出总包反应速率?在反应条件下何种物种在催化剂表面上最为丰富?对感兴趣的反应条件以及动力学参数来说,反应网络是否已包括了速率控制步骤?一般地说,只有不多几个动力学参数是重要的,而且在一开始,哪一个动力学参数事实上控制着总包速率也很难确定。所以,起始时对动力学参数的估算,总要比最后对催化过程做描述时真正需要的参数多一些。

现在,尽管在某些过程中,反应器的设计,甚至整个生产的优化都已离不开宏观动力学的数据,然而在对催化反应机理以及由反应动力学提供数据方面并不能过高估计宏观动力学研究的作用,虽然在大多数情况下测定的总包速率能和 L-H 方程匹配得很好,但提出的反应机理并不总能完全符合 L-H 网络所做假设的要求:十分不一样的反应机理可以预知相同的总包速率;许多机理上的详情却不能从一个与反应匹配的 L-H 方程推导出来;一个动力学上很简单的反应,却可以有极复杂的机理,如此等等。所以,和 L-H 方程简单的匹配蕴藏着明显的反应特点。

产生以上一系列问题的根本原因,就在于以反应器进口原料和出口产物的条件(温度、压力和组成)为依据,而将催化剂本身作为“黑盒子”处理的宏观反应动力学研究,还不足以对发生在催化剂表面上的各基元化学反应以及它们和催化剂表面之间相互作用的微观过程做详细的剖析,应该说,这是一个十分复杂的动态过程。为了了解个中细节,或者说,了解“黑盒子”的内部情况,从 20 世纪 40 年代开始,多相催化除了动力学研究之外,还对反应中的吸附物种,先是在吸附方面,以后又在光谱方面进行了大量工作,获得了一系列已为大家熟悉的实验事实:

(1) 在多相催化的情况下,组成总包反应的所有基元反应(步骤)的速率常数、活化能,有时还有动力学方程,都会因催化剂表面化学吸附物种的浓度而发生变化,而催化剂表面上化学吸附物种的浓度不仅取决于周围反应物和产物的浓度,还和反应中间化合物和无关物种的化学吸附热有关。简言之,和吸附固体的性质(包括再构)有关。

(2) 更加重要的还有,催化反应是由一定数目的基元步骤或者反应中间化合物组成的一个催化循环,要求在这些基元步骤中,活性表面的状态应在每次循环中再生且维持不变,但这些中间化合物的化学位能却取决于这些步骤中哪一步是速

率控制。最为大家所熟知的例子之一,就是氨在铁催化剂上的分解。因为化学吸附氮的脱附速率是该反应的速率控制步骤,化学吸附氮的化学位能,或者和工作条件下化学吸附氮处于吸附平衡的氮的“虚压”,可以变得很高;同时,在催化剂表面上,由于氮在铁表面上的分解又很容易形成铁的氮化物,这是因为在反应进行中,化学吸附氮和周围的氮气并不是平衡的,而是和周围的氮和氢才成平衡:$NH_3(g) = N(a) + \frac{3}{2}H_2(g)$,因此,铁催化剂表面在反应进行中可以是铁的氮化物,而后者与洁净的铁表面完全不同。所以,催化剂表面的性质不仅由反应物及产物的浓度所决定,而且还依赖于反应的机理,或者控制步骤在总包反应中所处的地位。据此,就可以得出结论:在多相催化反应中,每一基元步骤的动力学行为还将通过催化剂表面的性质受到反应本身的影响。譬如,表面覆盖度随转化率而变化的规律是众所周知的,这是因为覆盖度的变化会直接影响到反应的有用空位的分布,从而导致表面再构和化学状态的变化,最终改变表面,包括反应性在内的性质。

(3)在这样的情况下,就要求能在反应条件下单独测定多相催化中各基元反应的速率和活化能,因为只有在反应条件下,表面才是作为催化剂在工作的。现在已有一些可以应用的方法:在许多情况下,化学吸附气体的脱附速率可以将气体作为真空下的吸附质,通过程序升温来估算;化学吸附物种的反应性则可类似地用反应的程序升温估算出来。当然,这样估算出的化学吸附物种的脱附速率和反应性,与在反应条件下获得的并不完全相同,因为后者是在表面上有不同程度的多种别的化学吸附物种存在的情况下,即催化剂表面性质被修饰的条件下进行的。在某些情况下,还可以把组成总包反应的所有较简单的过程作为可能的吸附物种,以反应物和产物的分压为函数,分开研究其表面覆盖度,从而阐明反应的动力学结果。

(4)在反应过程中的吸附可以在一个封闭的循环体系中用相对多量的催化剂来直接测定,这样测得的容积只能提供吸附物种的总量;并不能确定哪一个是参与反应的吸附物种[16]。也可以利用色谱方法,即在微催化反应器中,或者把催化剂放入分隔开的柱中以及利用流动反应物(或者用一种惰性气体)作为载气进行研究[17]。反应进行时,吸附物种的直接研究则需要使用光谱技术。例如,利用IR和EXAFS,可以获得更多的信息。

当催化反应对反应物为零级时,催化剂表面上的活性位将为某种物种,如反应物或反应中间化合物所饱和,这时的吸附就和周围的气体压力无关,这样也就不能从动力学行为解释哪一种物种占据了活性位。但是,吸附测定却能提供与压力有关的吸附和组分的量,这就可以为活性位以及使之饱和物种的种类提供重要的信息。对反应过程中与压力有关的吸附物种进行光谱测定还可以提供有关饱和物种的进一步信息。

(5)在反应条件下,特别是用光谱方法研究催化剂表面时确实十分重要。但是,即使有些化学吸附物种在反应进行中观察到了,但这并不意味着它就是总包反

应经由的反应中间化合物，也可能正好是作为外来物种占据了活性位，甚至有碍于总包反应速率。所以，这并不足以研究工作状态下的催化剂表面以阐明总包反应的机理。另外，为了能在反应条件下观察化学物种，还可以应用原位或瞬时近似方法(参见本书第三章第三节)来检测真正的反应中间化合物，如同位素方法[18]。因为同位素和无标志的物种具有同样的化学性质，从无标志的到标志的物种的浓度变化并不能干扰反应中吸附物种的化学环境或总的表面浓度，这样的一种取代物可以扩展到连续的反应中间化合物，最后达到反应产物之中。遵循这一方式就可以追踪反应经路和估算每一基元步骤的速率，这种信息还可以和分别测得的总包反应速率进行比较。这种方法最早于 1964 年提出[18]，它用于在反应条件下研究催化反应的基本原理也已在多种出版物中做过介绍[16,19]。

(6) 除此之外，化学反应动力学主要研究化学反应的速率，它是由相关反应的机理，也就是所含基元反应的顺序所决定。在排除传输过程的情况下，主要依赖于外部的控制参数，如反应物和产物的浓度(＝分压) p_i 和温度 T 等。在多相催化的特殊情况下，吸附物种还常常假定能在表面上自由分布，它们的浓度(覆盖度) θ_i 可在平均场近似的范围内来描述。这样，反应的速率(＝单位时间内分子 r 形成的数目 dn_r/dt)可以表示成

$$dn_r/dt = (\theta, T) \tag{2-1}$$

这里，下述类型

$$d\theta_i/dt = g_i(p_i, \theta_i, T) \tag{2-2}$$

中的覆盖度 θ 则由一组不同的微分方程组(单个吸附，脱附和表面反应的模型)来决定，而且固有的处理中还需要由热和物料平衡考虑给出的附加常数。

在外部参数保持不变的流动条件下，反应常常以恒定速率(即 $d\theta_i/dt=0$ 和 $dn_i/dt=$常数)在定态下进行。但是，由于引入了微分方程非线性的特点，这就未必是这样的情况，动力学——在参数的某些范围内——就会变成振荡的，甚至是不规则的(混沌的)。这样的体系实际上已成为典型的远离平衡的体系，这是由于出现了“耗散结构”造成的[104]。覆盖度 θ_i 可以在时间和空间内变动，可以产生空间-瞬时的自组织现象。因此，这类问题甚至需要在一般的非线性动态学领域内来处理[105](详情可参阅本书第十章)。

直至 30 年前，多相催化领域内的主要研究方向一直局限在动力学的研究和对各参与物种的化学吸附测定方面，虽然反应机理确实可望从反应动力学的研究中反映出来，但仅靠宏观动力学方面的知识是不足以确定反应机理的；同时研究化学吸附也不会对总反应发生时所经历的催化历程提供决定性的信息。总之，这些用宏观方法研究温度、压力等宏观参数与反应速率之间的关系，并继而推测其反应机理的方法是无法深入反应细节的。为了阐明反应的真实机理和哪一种重要参数是决定催化剂活性的根本因素，还有必要进行微观动力学(模拟)和表面反应动态学的研究。

二、微观反应动力学(分子反应动态学)

微观反应动力学是近30年来才建立起来的一种全新的研究方法,也称为分子反应动态学。它是从微观角度在分子水平上研究反应分子碰撞中的动态行为,通过研究给定能态粒子间的反应(在这个意义上又称为态-态反应),揭示化学反应所经历的微观历程。这对化学动力学理论及应用研究都具有重要的指导意义。

分子反应动态学主要研究分子如何碰撞、如何进行能量交换、碰撞中化学键的变化情况、形成的分子如何分离等。分子在碰撞中发生反应而转变为其他物种(产物分子)的过程中,不但有平动能与内部能量的交换,同时反应的速率非常快,体系可能来不及维持原来的Boltzmann分布,处于非平衡状态。因此,还需要从微观的角度来研究反应和用非平衡态热力学来概括碰撞行为。例如,研究最简单的原子P与双原子分子QR的双分子反应:$P+QR \longrightarrow PQ+R$时,具有给定量子态的反应物P和QR在分子水平上真正实现一次碰撞(态-态反应)后,生成具有一定量子态的产物分子PQ和R,这在一般的动力学实验中是无法实现的。因为经典的恒温动力学实验,反应物的量子态处于Boltzmann的平衡分布之下,而产物分子也因与周围分子碰撞而达到相应的热平衡。在这样的情况下测得的速率常数k对反应物的量子态而言,只能是一个统计的平均值。要使反应物分子在包括分子取向,碰撞能量以及内量子态都在确定状态下反应,然后通过测定产物分子的角分布及速率分布得到态-态反应截面和总包反应截面,这只有利用近年来才开发出的一系列高新技术。例如,化学发光光谱、交叉分子束实验技术(参见本书第三章)和量子化学理论的发展,才有可能使动力学研究达到分子水平,对基元反应研究成为现实。

下面将以上述简单的取代型反应为例扼要地阐明这种情况[20]。对由简单的原子P与双原子分子QR组成的取代反应,一个有关能量的问题是,当体系经由过渡态至产物通过时放出的过剩能的命运问题。显然,它既可以为产物物种提供额外的动能,也可以为新生成的PQ分子提供振动激发。这两种作用模式都是存在的,尽管实际上它们代表两种极限,而不是严格可变通的。在许多情况下,过剩能的命运可以很容易地从过渡态附近的位能面外形得到合理解释。

图2-1给出了上述反应过渡态为“类反应物”构型的位能等高线,这里,过渡态是“类反应物”的意思是P—Q键的距离实际上较之产物分子PQ的值大,而Q—R键的距离则和反应分子QR中的值接近。正如图2-1中虚线所指出的那样,假如反应接近这一模型,并具有形成相对足够动能的过渡态,体系就有希望通过P—Q键的明显激发经由隘口到达产物。

另外,过渡态也可以是如图2-2所示那样,呈“类产物”的。由于等高线的形状,反应物能以足够的动能接近,但形成过渡态的概率很小。然而,如果反应物QR已被振动激发到一定程度,那么,得到过渡态的概率也可以相当高。另外,当体系经由位能的隘口形成反应物时,将通过过渡态的所有位能转化为产物的动能,

而不为 PQ 保留任何振动激发的方式来实现。

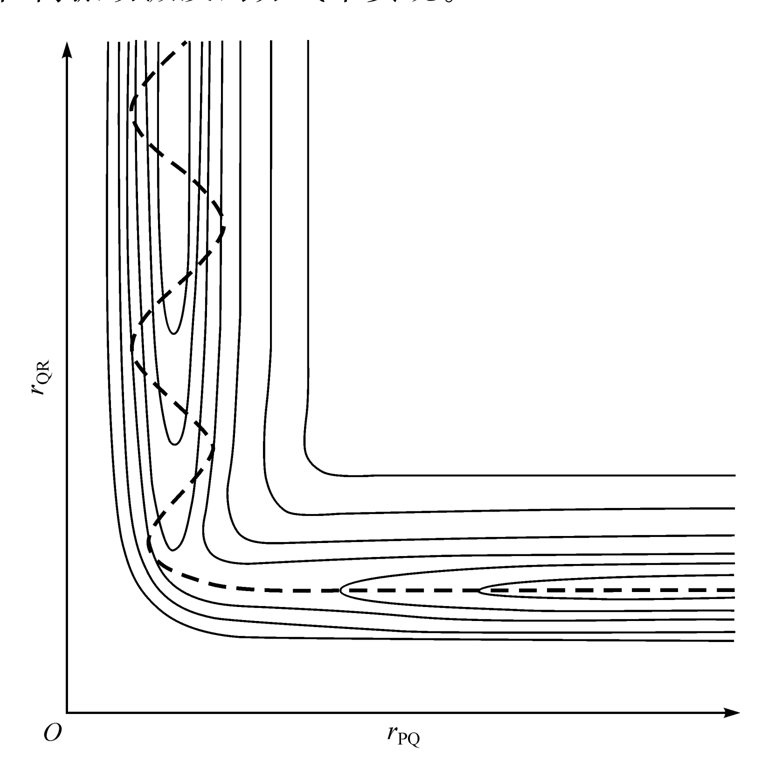


图 2-1　反应过渡态为“类反应物”构型的位能等高线

虚线表示可能的轨道

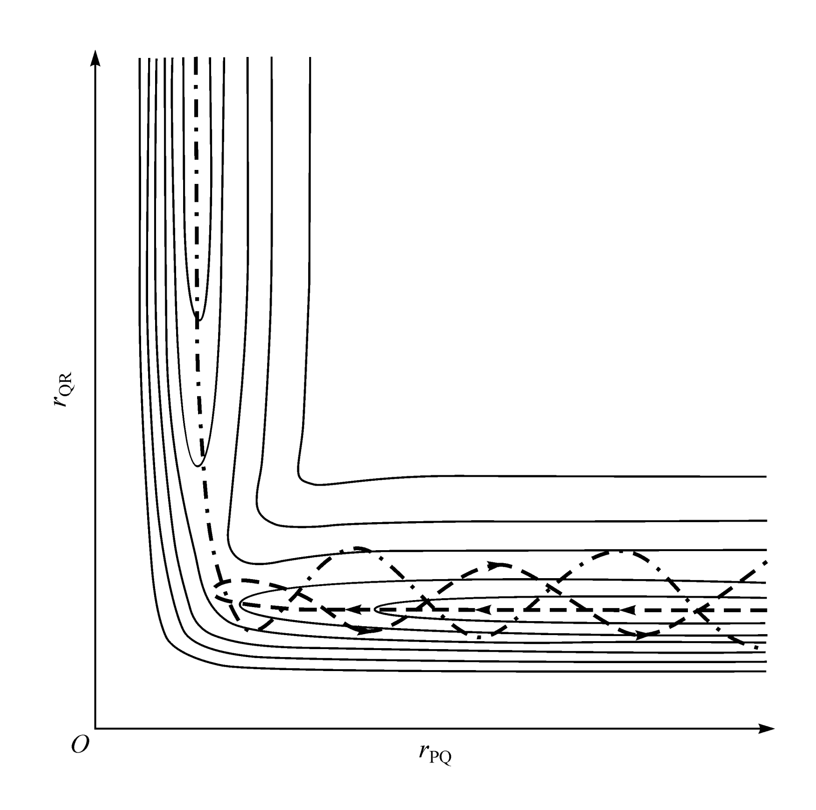


图 2-2　反应过渡态为“类产物”构型的位能等高线

(----)表示 QR 略具振动激发时的轨道;(-·-·-)表示 QR 有高振动激发的结果

对这里有兴趣的反应有 F 原子和 D_2 的反应:$F+D_2 \longrightarrow DF+F$。这一过程的

放热量是 144 kJ/mol。反应原子 F 有很高的反应性，对这个反应的交叉分子束研究所得的结果示于图 2－3 中，表明产物分子 DF 经历了反向散射，表观上绕质量轴中心产生了几个同心圆，反映出 DF 和 D 原子的反馈能量有多种可能的值，这可解释如下：DF 分子被振动激发到了主要的和可能的程度，这样，可以进入产物的相对动能的过剩能可以有几个值。因此，图 2－3 中示出的同心圆就相当于从外面开始的振动量子数 ν 的增加值。

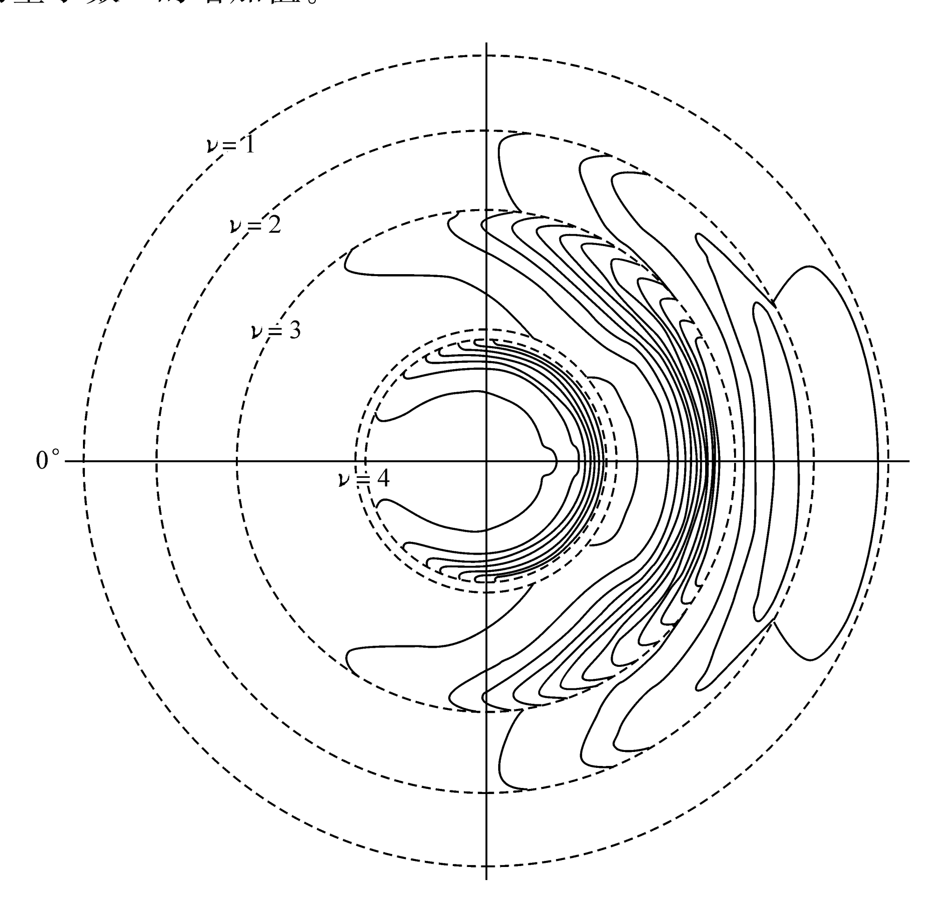


图 2－3　$F+D_2$ 反应于 $E_T=7.6$ kJ/mol 处的质量等高线图的中心虚线表示 DF 分子于 ν=1,2,3 和 4 时和原来最大可能的偏离

对 $F+D_2$ 体系位能面的从头算起的计算指出，在 D—D 分离之前，初鞍点已有明显增大，这并不奇怪。这样，在理论基础上这个反应就和图 2－1 所示的类似了。

由 Polanyi 最初使用的红外化学发光技术也能通过不同途径处理这一本质的反应。在测定弛豫（MR）的方法中，一个流动反应器有 3 个蓝宝石窗口可以检测发射的 IR，另外还独立地在第一视孔处逆流地加入反应物。可以从全部 3 个位置处观察到振动激发产物分子的 IR 发射；把各个强度反向外推到混合点处，就能得到产生不同振动态产物分子的相对量。

由这两种技术获得的结果非常接近，尽管不完全符合。对反应产物 DF，ν=1，2，3 和 4 时振动态的布居，由交叉分子束测得的值分别为 0.08、0.30、0.44 和 0.18；由化学发光测得的相应组分的值各为 0.08、0.22、0.44 和 0.26，表明二者所得的结果很一致；振动态的布居最高的是 ν=3 的。

通过以上简单的介绍不难看出，微观反应动力学和以半经验速率表示式为基础的宏观反应动力学有很大的区别：微观反应动力学是在分子水平上以了解反应的微观过程为目的，追求真实地反映物质运动的客观规律；宏观反应动力学则是作为一种科学依据，以指导生产实践为目的，为人类生产活动提供科学指导。

三、表面分子反应动态学

气相化学反应态-态反应动态学的研究，已经发展成为化学物理学学科中的一个确定的领域，已能为了解分子的生成和转化提供许多见解。在这方面已有很多评述和专著[21,22]，对详细理解分子反应动态学反映出许多现代进展。评述和专著中大量的实验和理论工作已有理由令人相信，气相中小分子反应是怎样发生的？为了解和预见还没有直接观察到的反应动态学提供了一些有指导意义的规则。

但是，迄今为止，关于发生在凝聚态中的反应过程动态学的知识还知之甚少，特别是关于表面分子反应的态-态反应动态学方面的知识。这种情况是由下列事实造成的：对多相体系，无论是实验的还是理论的处理，和单相的相比，都要困难得多，尤其是固体表面的制备和表征，直到目前为止，这才算能勉强做到。

这样的情况却为化学物理学中这一领域的迅速发展提供了有利机会，那就是可以利用气相分子反应动态学研究中发展起来的方法和见解来研究表面反应的态-态动态学。在本节中想要指出和介绍的是：哪些已经做到了，哪些还正在进行中，新的进展又将在哪里做出，以及对表面分子反应动态学需要进一步了解的方面做些估计等。另外，表面分子反应动态学涉及的范围相当广泛，这里只限于和催化有关的表面反应的态-态动态学的研究上，特别是有关实验的研究。和气相分子反应动态学一样，分辨反应分子的能态是很重要和有用的，因为有理由相信，它能对支配反应能态学的位能面提供直接的信息；当然，广泛使用的表面能谱方法对提供反应的动态信息方面也很有用，但它对位能相互作用的途径或许并不是直接的（参阅本书第三章）。

20 年前，Dumesic 等曾对多相微观反应动力学做过如下的描述[23]：多相微观反应动力学乃是将催化反应中所包含的基础表面化学，合并入动力学模型中所进行的反应动力学分析。不言而喻，动力学模型应该依据反应网络中有关活性位和基元步骤本质的信息和（或）假定来描述催化过程；多相微观反应动力学模型是建立在详细机理、所含基元步骤速率的独立信息以及中间化合物的稳定性基础之上的；可以说是关于给定催化剂上反应所有基础知识的综合，而且这样的动力学模型将是联结有关催化过程的基本信息，以及能把这些信息外推到别的反应条件以及别的包含反应物，反应中间化合物和（或）产物与之有关的催化反应的一种通用工具。可以通过对合适反应网络的分析，来描述观察到的实验结果（例如，反应动力学数据、光谱考查以及微观热量测定和 TPD 谱等）。

微观反应动力学模型的“投入”（input），目前还只有测定的基元步骤速率以及

和催化剂上气相(或液相)的热力学数据一起测定的吸附热。“投入”参数可以在催化剂上直接测定[23],这可以对所考虑的催化体系给出直接的信息,但实验的表达却常常较为困难,这是因为活性表面的状态并不知道,可因实验条件而变。另外,“投入”也能从模拟体系的测定获取:如果已知催化剂的结构,并且已知若干点是活性相,那么,就可能把这样的活性相分离出来;这常常是一种单晶表面,然后对这样的模型化合物利用对表面科学有利的化学和结构的表征工具进行实验[6]。第三种获得微观动力学模型投入的可能性早在20世纪90年代就已经实现了,那就是电子结构理论。它已经发展到这样的地步:可以计算出真实的键能和活化能垒[24],典型的是,用于这种计算的模型催化剂,甚至比表面科学实验(完整表面,有序覆盖层等)中的更加理想。但是,在这样的催化剂上,反应有很高的位能面。

现时的表面化学反应的模拟,根据其复杂性可以在不同层面上进行:从包括吸附质-吸附质相互作用在内的,可以完整描述反应动态学的模拟,至最简单的平均场近似的模拟。有关表面反应的系统可概括示于图2-4中。

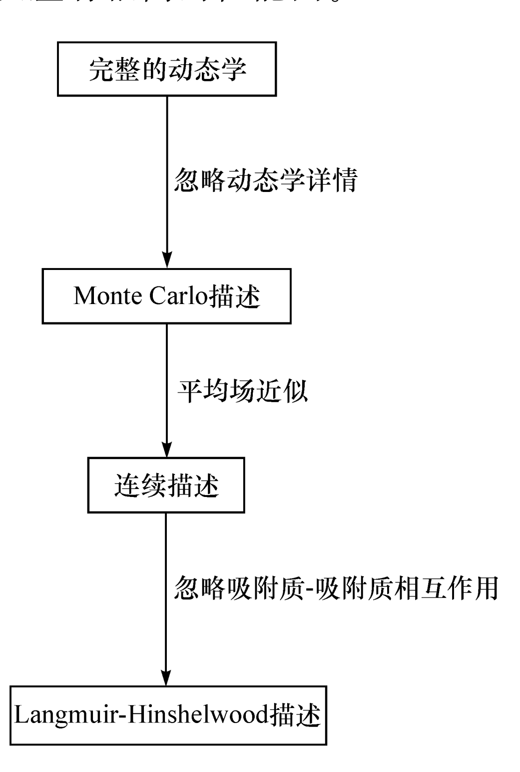


图2-4 表面反应处理方法的体系

在最基础的层面上,要详细追踪反应体系的时间展开,而最近似的层面则仅考虑总的平均[25]。后一种近似方法已在实际中广为利用。目前,已经对不少工业上重要的反应进行过微观动力学研究。例如,乙烯在铂上的加氢[26],$CO+O_2$ 及 CO+NO 在 Rh 上的反应[27],HCN 的合成[28],在氧化物上 NO_x 和 NH_3 之间的反应[29]以及 CH_4 的氧化[23]等。非等温反应的微观动力学也已被用于研究 H_2 和 O_2 在 Pt 上的燃烧[30,31],以及 CH_4 高放热的部分氧化过程[32]等。CO 在 Pt 上氧化的微观动力学模型,甚至已经可以定量地显示出:Pt 表面在反应条件下的再构作用[33];使反应性和中间化合物的覆盖度之间发生耦合作用。用于水煤气转化反应和特别用于甲醇合成的铜基催化剂的催化活性位的结构,一直是有争议的。但是,最近通过对这些反应的微观动力学模型的研究,从 Cu 单晶的实验数据,显示出和微观动力学模型计算所得的结果却十分一致。因此,由催化剂观察的动力学和微观反应动力学模型提出,催化剂中的活性结构是金属铜的基本相[34,35]。

现在,某些多相催化反应通过宏观动力学的研究和微观动力学的模拟,已经可以对其反应机理在相当深的层次上做出相当正确的描述。但是,从宏观动力学研究中获得的热平均速率系数,以及从微观动力学模拟中所观察到的一系列微观现象,如能量交换和调节的动态学、表面反应的速率系数等,还都有待赋予准确的定

义和解释。然而,这些问题的最终解决,需要从表面反应的最基础层面,即完全的动态学研究中获得解决。这就和气相分子反应一样,要研究包括催化剂表面在内的各种反应物种的反应性和反应速率之间的关系;研究态-态反应。

近20年来,不少研究工作者以最典型的表面反应:①双原子分子的非弹性散射;②原子的再结合动态学;③双原子分子的态-态吸附;④CO氧化的态-态反应研究等为模型反应,通过态-态动态学的研究,获得了一系列有关表面反应的深层次的信息和规律,为化学物理学学科中表面反应动态学这一新兴领域开拓了新的研究途径[36]。

在上面列举的模型反应中,能为表面上小分子反应动态学提供详情的一个例子是,通过直接测定多相反应物能态以研究双原子分子的态-态吸附。在这一情况下,入射分子的能态是被控制的,同时,吸附概率依赖于入射分子的速率。在 H_2 在铜上吸附的例子中,解离 H_2 分子和预吸附D原子进行反应生成HD,被用来监测解离吸附的程度;这样的产物HD流又作为入射 H_2 的平动能和角来进行监视。研究了三个晶面:(100)、(110)和高指标的(310),对每一种晶面,发现HD的产量取决于入射氢平动能的垂直组分。这一关系可根据解离吸附的能垒是单维的来解释。后者的高度则依赖于晶面,位于3~6 kcal/mol之间。然后,单维能垒模型就可用来计算从三个不同晶面脱附并随之渗透再结合的氢分子的角分布,计算所得的角分布和测定的值十分一致,说明微观可逆性对这样的吸附-脱附体系来说,解离吸附的单维能垒模型也确实是正确的[37]。另外,还证明了这样的单维能垒模型并不适用于 N_2 在W(110)上的解离吸附过程[38]。

CO在Pt表面上氧化是使用态-态方法研究表面化学动态学特别有用的例子。产物 CO_2 分子的平动能以及内能已在分子束实验和更简单的流动法实验中作过测定,而角分布和使用飞行时间技术测定平动能也已在这一反应的分子束研究中做过测定[39~41]。这一反应是通过吸附CO和吸附氧原子之间的Langmuir-Hinshelwood机理进行的。总包反应略有放热,活化能约为24 kcal/mol,发现活化能取决于氧的覆盖度,从洁净表面时的24 kcal/mol到高氧覆盖时的约12 kcal/mol,产物 CO_2 分子的角分布也已经测定,这样的角分布测定可变地符合 $\cos^d\theta$ 分布形式[42,43],最近的测定表明符合双通道模型[41]。由Comas和David[44]首先提出的双通道模型把观测到的角分布分成了如式(2-3)所示的两个部分:

$$I_{CO_2}(\gamma_r) = a\cos\gamma_r + (1-a)\cos^d\gamma_r \tag{2-3}$$

其中,a 部分和表面成热平衡的脱附产物分子联系;$(1-a)$ 部分则和带有过剩能量的脱附分子有关。在所有情况下,对有过剩能量部分的角分布指数 d 可以保持常数为7,而参数 a 是明显随表面温度以及氧和CO的覆盖度而变[41]。过剩能部分中脱附 CO_2 分子平动能的飞行时间测定确认了双通道模型的预见[39];过剩的平动能确实已在具有相当于较表面温度高2500 K时的速度的分子,从表面的垂直方向脱附的 CO_2 分子中观察到。

有两个研究小组使用了不同的实验方法测定过这一表面反应产物 CO_2 的内能[45~47]。这些测定的结果，基本上是很一致的。发现产物 CO_2 分子是高振动激发的，大多数的激发看来已被限制在分子的非对称伸展移动和弯曲伸展组合谱带中；发现振动激发的程度强烈地和氧在表面上的覆盖有关[47]，在低氧覆盖时，将产生最高的激发分子。

把几个研究总括起来，就可以看到：在低氧覆盖度范围内，CO 在 Pt 上氧化反应的动态图。当氧的覆盖度增加时，对反应测得的 L-H 活化能下降，加上观察到的 CO_2 角分布和内能随氧覆盖度的变化，可以认为：反应能量的常数部分看来可作为反应产物分子在脱附之前未曾调节的激发能；这说明有相当一部分产物分子和表面进行了调节，同时以表面温度为表征的能量和角分布脱附。在分子的非对称伸展和弯曲伸展模式中，最被激发的内能的非统计分布是和新生成的 CO_2 的弯曲的过渡态分子相符合的。

内能和产物分子的角分布与氧、CO 覆盖度以及催化剂表面存在的缺陷三者之间的详细关系，并不能求助于如图 2-5 那样简单的单维反应轨迹图得到说明。过渡态区域内位能相互作用的详细形状必定强烈地依赖于这些参数。高分辨测定内能以及角和速率分布的测定相结合，最后应该能对组构位能的相互作用以及真正的多维反应坐标提供详情。

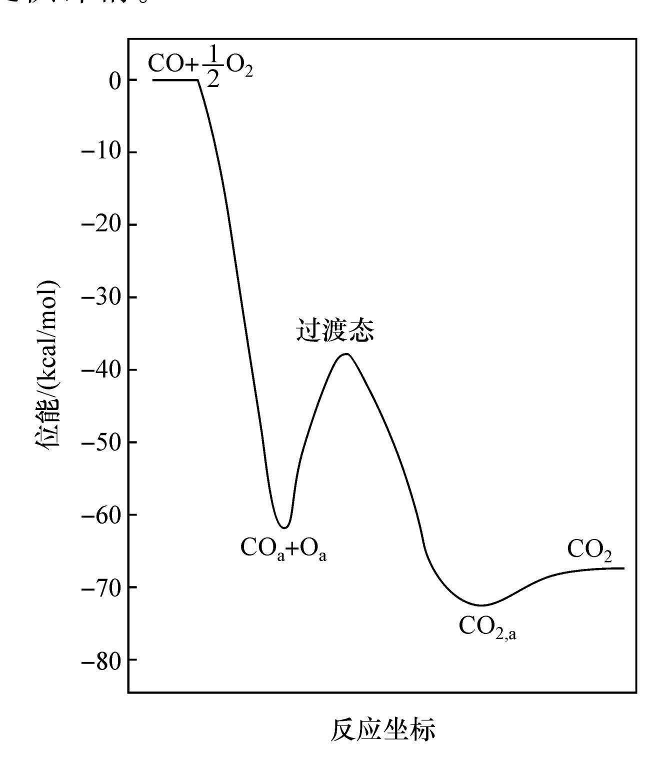


图 2-5　在低氧覆盖度范围内，CO 在 Pt 上氧化反应动态图[40]

CO 在 Pt 表面上的氧化是现时表面反应态-态研究中，能对表面化学反应动态学提供，无论是了解的程度，还是信息的一个很好的例子。正如能够看到的那样，了解的程度虽然并不像在简单气相分子反应情况中的那么大，但这是迄今为

止，表面化学反应中能够合理组构位能无相互作用的一个体系。以上对位能面本质的定性分析表明，正在对 CO 在 Pt 上的氧化变成有用的。

上面的例子充分说明，已经可以用气相分子反应动态学的研究方法和见解来区分表面反应分子动态学的信息类别，控制和测定表面过程中产物和反应物能态的能力，为分子–表面相互作用的位能提供直接的信息。这方面尽管已有了很大进展，但对动态学的详细了解，即使是最简单的反应（例如，CO 的氧化），依然是不完整的，将来还需要对反应中所有反应物和产物的全部自由度的能量能够同时测定，这才可能获得进一步的了解。如果能在同一个实验仪器上，同时完全测定产物和反应物的平动能和内能，以及详细表征固体的表面，那就可以立即观察到表面上化学反应的真正的动态。希望通过这样的研究，可以在气相分子反应动态学领域内已获得的那个水平上来了解多相表面分子反应动态学。另外，当测定和控制分子能态的新技术一旦被开发出来，看来就可以用来研究表面反应的动态学。最后，不断加强在开发这些研究方法和在了解表面动态学的进展中建立起来的气相反应动态学和表面科学之间的富有成果的相互交流也是必不可少的。

通过以上对气相的“分子反应动态学”和多相的“表面反应分子动态学”的扼要分析，可以清楚地看到，二者在分子水平上的研究（态–态反应）已经取得了很大进展，而且还相应地建立了一批可共用的研究方法；最值得强调的是这两个不同的体系已有了共同的研究基础：不同反应体系中反应物种的反应能力都可通过分析反应物种的不同能态获得；反应体系的反应性，反应速率则可由反应的位能面剖析获得。但是两个体系的研究进展还是很有差距的：在多相的表面反应中，催化剂作为一种反应物种，它的反应能力还不能像气相的简单分子那样，可从其能态简单获得，现在还只能测定和（或）计算它和别的反应物种相互作用时的总包反应性和（或）总包反应速率。然而，由于存在着电子、原子以及分子水平上的竞争现象，反应的总包速率和催化剂表面反应性之间的关系十分复杂。

催化循环的总包反应速率受吸附质–表面相互作用的精细平衡所控制。反应物和表面之间的强相互作用有利于吸附质的起始活化和相继的解离，这对活化控制而无二次解离的体系来说特别重要。但是，增大反应物的吸附作用，又会增强产物的吸附，这就有可能导致控制步骤的改变，在某种情况下，使活化控制的动力学变成脱附控制的动力学。吸附质–表面化学键强度的最优平衡是反应物很容易吸附，而产物却又很容易脱附，这就是已在本书第一章中述及的 Sabatier 规则。根据该规则，在吸附质–表面的化学键强适中之处，速率达到最大，这也就是呈火山形的结构–反应性绘图（参见第一章图 1 – 15）的根据，在给定的金属–吸附质键强处可以给出反应性最大的值。现在已有两种获取吸附质–表面键强信息的途径，即实验的和理论的量子化学计算。

1. 吸附质-表面键的实验研究

表面化学键详细信息的直接外推,对预测总包的反应性尽管十分有用,但为了说明有关的竞争就必须仔细行事。表面科学研究方面的信息,正在对超高真空(UHV)条件下由完好单晶表面获得的结果,和在工作条件下由真实催化剂表面所得的结果之间的差别(裂缝,gap)架桥进行相当仔细的探讨。Schlogl[49]已经列举了诸多"裂缝",如表面结构的(材料"裂缝")、反应器操作压力的(压力"裂缝")、反应传输现象的(传输"裂缝"),以及多晶表面的单晶模型(模型"裂缝")等,并且指出,这是目前从吸附质-表面相互作用本质的研究过渡到动力学定量描述真实催化现象时需要获取的基本信息和安排的重要课题。

目前正在努力填补这些"裂缝",并且已有了一些成功的例子。例如,Ertl[50a]、Goodman 和同事[50b]以及 Norskov[51]等已经成功地在多个例子中,利用由完好表面获得的表面上吸附质的键能和反应性的数据,以及理论表述,预测了工作条件下真实催化体系。Ertl 从一系列 UHV 的测试中演示了已经很好确定了的氨合成机理;Goodman 及其同事指出了不少涉及结构敏感和钝感两个方面的例子。这里,为了消除压力"裂缝",采用了压力可调变的 UHV 罐。在这些例子中,包括在各种表面上 CO 的甲烷化,CO 的氧化,烃类的吸附和氢解。Norskov 则应用统计力学的方法预测了一种钾助铁催化剂在各种温度和高至 300atm 下的合成氨生产以及铜上的水煤气转化动力学。

当用诸如由 Goodman 描述的高压 UHV 罐,通过实验测定吸附质分子在过渡金属表面上的键合和表面反应性时,由细致的初始原理(first principle)量子化学计算与原子反应性模拟一起,对模拟有关压力"裂缝"的问题则提供了一个补充的计算方法。这对①吸附质-表面相互作用的本质以及②反应概率怎样随表面组分变化而变化的基本了解是至关重要的。这两个方面的问题现在看来,都已可以通过先进的计算方法获得[52]。

反应的选择性是由有效反应通道的能量以及暂时的表面组成两者所控制。为了说明起见,可以考虑基元解离和脱附之间的平衡过程,在低表面覆盖时进行的是能垒最低的步骤,但在高覆盖时,有效空位的数目将起决定的作用,为了解离,至少需在吸附物种附近的空位上进行。所以,解离大大依赖于浓度,一个孤立分子的反应速率明显的是表面覆盖度的函数。表面覆盖度或表面组成还可以起间接的作用:由于电子的原因,通过侧向的表面相互作用,就会使吸附质-表面键的强度有所改变,从而引起表面反应性的改变。侧向的表面相互作用还可导致非理想的混合物性质:有效的吸引能导致有序-无序现象;有效的排斥则可导致相分离并形成表面半岛。在后一种情况下,总包反应速率将显著下降,这是因为吸附质之间的反应只能在形成半岛的周边处发生。形成半岛还常常伴随着表面的再构[53a,b],有趣的是,Ertl 及其同事[53c]已经演示过,至少在 UHV 的条件下,由吸附分子解离时产生

的“热”吸附表面原子,在最后吸附之前能迁移超过 80 Å 的距离,而解离时放出的热量则可慢慢地耗散在热原子以时间尺度计的平移动上,并因此,这些物种可以在最后化学吸附之前移动相当距离。

2. 吸附质-表面键的量子化学计算

催化作用是由活性位处的原子集团和周围反应环境之间的协同作用控制的。从说明最简单的多相催化剂——担载型金属催化剂活性位的有关信息和均相催化剂以及酶抽提出来的类似性可以看出[1],均相催化剂的原子建构常常是十分确定的,而且在许多情况下是精确可知的。一个均相催化剂的反应性和选择性是由中心金属原子和与之组合的配体层的性质一起所控制,这包括金属的氧化态、配位数以及配位的几何学,直至配体层和反应物位能之间的空间电子的相互作用。成熟设计的均相催化体系,包含着优化的活性金属位以及相应的反应环境(配位层)。多相和均相体系不同之处就在于通过改变中心金属和配体框架(层)更好地调变已经在均相体系中进行的熟练的设计,以优化催化剂的反应性能。另外,均相体系中单一的原子和多相体系的金属原子集团之间的差别也起重要作用。

酶和生物催化剂能将反应的活性和选择性更进一步地展开,因为它们依靠自然的力量,一开始就能在配体层之内做刚性的弛豫,构建一个理想的三维活性空间。自然界给予酶的如此高的特殊性质,才使酶能够高活性地将反应物转化成简单的产物,并使选择性甚至可达 100%。在酶的作用下,底物被引入一个特殊的部位,蛋白质的骨架是可高度挠曲的,能够很容易地围绕活性位加以封闭,形成一个三维的袋或空腔。借助其和底物的相互作用,可以控制形成空腔的形状。当反应进行时,为了能使反应物转化成产物而形成的活性中间化合物完全稳定,空腔还能自发地改变形状,这被看成是一种“锁-钥匙”机理。正是酶形成空腔的这种挠曲性质,最终支配着酶的活性和选择性。

经典的担载型金属催化剂包含着和载体接触的或者被载体包埋的纳米大小的金属簇。形成的金属颗粒可以构建成三维结构,而在这些颗粒上的化学,则只在表面上发生,所以确切地说是二维的。和均相以及酶催化剂相比较,这样担载的金属催化剂,只能起到低选择性的作用,在许多情况下甚至是低活性的。它拥有许多活性点,但它们之间只有极小的差别,所以常常只能得到次优的选择性。

多相催化剂的活性和选择性是由直接和活性位邻近的反应环境的活性所控制,这不仅包括金属,而且还有载体。近代在孔性材料的合成方面虽已有了很大进展,但在制取具有挠曲性质的固体材料方面,特别是当原料转化成产物的反应过程中,能自动组装成具有动态的 3D 空腔的材料的合成方面,和有机的酶相比,还有不少限制。尽管如此,担载金属的体系却能自组装成带有活性的二维表面环境(集团)的 3D 颗粒,后者肯定会影响到催化剂的活性和选择性。担载金属催化剂的活性位是典型的,它由金属原子集团和有规则排列的原子组构而成。在这类催化剂

上研究结构敏感的(例如,氨在铁催化剂上的合成)和结构钝感的(例如,烯烃和烷烃在金属上的加氢和脱氢)反应,无论是在真实催化剂上还是在真空条件下的单晶表面上获得的结果,都能证明集团内还是周围集团的大小以及改变外侧原子的排列,都会对转换频率产生明显的不同效果。

通过以上对催化剂活性部位和活性反应环境本质的了解,就有可能对一个新催化材料进行设计,其目的就是要把所用金属、载体、双金属以及固溶体等的特殊结构或化学特色和催化功能相互联系起来。这里,结构-活性关系是非常有用的。但是,对任何一种这样的变数,一个个地直接和催化功能相关联是很困难的,因为要把这些效果一个个地分开将是不可能的。然而,通过理论和模拟的研究却可以对设计进行验证,因为理论和模拟对实验上的发现可以提供一种完整性,即确切地把原子结构对化学性质,甚至催化功能的确切变化联系起来。不过,理论和模拟总是可由相同的有用的原子性质的表征,获得多个可以接受的具有活性的构型,而且事实上通过计算方法,在感兴趣的条件下,获得的往往是无数不稳定的活性团。所以,还必须在理论、模拟以及实验之间做平衡处理,这样才可以为新的设计提供最好的指导。现在已有不少可以演示处理理论、模型以及实验数据三者之间平衡关系的多相体系的例子,其中在某些条件下甚至已经可以正确设计出活性集团和活性反应环境。

历史上的大多数多相催化理论,都热衷于处理不同过渡金属表面上小分子的反应性。这并不奇怪,因为许多工业催化过程的核心(催化剂),包含着过渡金属的颗粒和它们的表面化学,成功地设计活性表面集团、助催化剂以及选择中毒等,都不可避免地和掌握过渡金属表面化学基本原理的知识有关。这里最最理想的是希望量子化学理论和计算能严格地描述和在能量上预测一个完整催化循环中各个基元反应步骤。然而,这样的要求,由于原始计算机(CPU)功能和所用方法的准确度两者的限制,很长时间内未能实现,但是近来在量子化学方法和计算机资源两方面都已获得了长足的进展,正在把这个目标推向真实,在许多情况下已能对结构和能量做出可信的定量预测。

在催化中,化学吸附被认为是吸附质和表面相互作用形成表面键的关键步骤,吸附质-表面化学键的强度支配着活性中间化合物的稳定性,同时,在许多情况下,控制着反应的命运。分析吸附质-表面的成键和反键轨道裂片,就可以直接提供吸附质-表面键的强度和吸附质的反应性。通常认为,反应分子在过渡金属上的化学吸附,是处于所谓的弱吸附极限和强吸附极限之间。在弱吸附极限内,金属-金属键大大超过吸附质-金属键,所以,这时的相互作用可合理地通过微扰理论处理;在强吸附极限内,金属-吸附质的表面键主要是比较强的,作为一次近似,可形成强的表面配合物,正如通常对化学吸附所理解的那样。

过渡金属体系中的化学键,来自 d 轨道价电子和 s 轨道及 p 轨道价电子的原子轨道的相互作用。s 和 p 轨道是空间扩展的,形成每个原子约占有一个电子的

宽的价电子带;s轨道、p轨道被占有的金属本质上主要是成键的。但是,d轨道只有很小的空间扩展,形成每个金属原子电子数可变的窄的价电子带。成键以及反键都包含着对金属d轨道价电子轨道的占有。吸附质在金属表面上和这些价电子带相互作用时,定性地说是很不同的。吸附质-表面的相互作用常受吸附质和表面的表面s轨道、p轨道价电子带的相互反应所支配。但是,在不同过渡金属表面上反应性的差别,则首先由和d轨道价电子的相互作用所控制。

有关吸附质-表面相互作用和催化反应性的量子化学理论的计算,已有不少文献报道。吸附质-表面相互作用的量子化学计算是一个相当复杂的问题,涉及多电子和多中心体系,遇到的都是从分子量子化学过渡到分子集合体系时一些待解决的问题。尽管如此,目前,量子化学理论和计算已能在半经验的到以初始原理为基础的范围内,用来验证概念和预测性质,也就是说,已成为估定结构和能量的可信工具。半经验的和经验的量子化学方法,如扩展的Hückel方法和经典的键级守衡方法,依据详细的轨道相互作用,通过表面化学的反应模式分析,不仅已为了解多种催化化学反应的机理方面做出了重要贡献,而且还能对相互作用能进行真正的演绎和比较。最近采用簇为模型的初始原理量子化学计算已经能够应用于化学上更加真实的模拟体系,在预测吸附的几何学和物种的基态、表面中间化合物以及甚至发现(估计)过渡态的能量方面也都已取得了成功。特别是过渡态,这对计算反应速率常数是十分重要的。除此之外,量子化学计算还能提供了解支配动力学的结构和电子的特点,方便地验证诸如变更表面金属、使用活性位的本质,或者改变活性颗粒大小集团等的各种效果。所有这些都是走向催化剂设计长程目的的基础。用来研究过渡金属表面上吸附和催化各个方面的方法,根据其发展的阶段可以分成:①形式理论的(分析解);②经验的;③半经验的;④初始原理的(包括从头算起和分子轨道理论和密度泛函理论)等四种方法,每种方法的基本内涵以及主要文献列于表2-1中,对这方面感兴趣的读者,可进一步阅读有关文献。

表2-1　吸附质-表面键的量子化学计算方法[1,36,37]

(表内引用的文献列在表的下方)

类别	名　称	内容和主要特点	代表性理论
(1)	形式化学吸附理论[2]	(i)从金属的自由电子模型出发(杆模型)应用Green函数对表面吸附问题进行分析解;依据表面局部电子态的变化描述表面化学键。 (ii)分子轨道理论扩展到表面化学吸附问题,处理表面共价键。 (iii)提出表面分子概念和定性区分强和弱的化学键	有效介质理论[3],紧束缚分子轨道近似;散射波 X_α 理论(Muffintin近似)[4~7]
(2)	经验方法	(i)以键级守恒为依据,经验地处理表面吸附和反应能量以及估算活化能垒。 (ii)提供的分析表示式可简化解电子的运动方程	Morse位能法(Boc-MP)[8~13]

类别	名　称	内容和主要特点	代表性理论
(3)	半经验方法	(i) 由半经验的分子轨道法和发展的 Hückel 法(EHT)(Hoffman)处理原子轨道的非正交性,解决了键合中的 Pauli 排斥效应的计算问题,成为模拟过渡金属体系更实际的方法。 (ii) 由 EHT 近似进一步扩展的原子叠加和离域(ASED)的分子轨道法(Anderson),可通过电子密度碎片和离域电子密度修正的叠加决定,提供了更可信的吸附几何学和能量变化趋势	Hückel 法,→EHT→ASED[14~17] 原子嵌入法[19],有效介质理论[18] ZINDO 法[17]
(4)	初始原理方法	① 从头算起分子轨道(HF-SCE)法 (i) 最基础的从头算起分子轨道自洽场法(HF-SCE)没有处理电子的相关性,不能得到满意的几何形状和能量;电子相关近似在处理和过渡金属体系一起的近简并效应和多重参数波特性中是重要的,后者在正确处理化学中化学键的形成和断裂过程异常重要。 (ii) 把多电子态函数扩展到 Slater 行列式的一个线性组合中可使电子相关性具体化,而多电子表示的 Slater 行列式可由 HF 的单电子函数组成,从而构成活性构型空间的完全表达。但对大体系,这样的全 CI 现在还不能计算,需要引用耦合对泛函方法。 (iii) 通过改变起始单电子波函数和把多电子波函数扩展入 Slater 行列式的线性组合中,也可形成对活性构型空间更完整的表达,和 SCF 一起,可提供更正确的参考波函数	HF-SCE 法全活性空间自洽场(CAS-SCF)法,多重参考构型自洽场(MCSCE)法,多重耦合对泛函法(MCPF)[20~22],准位能近似法[28,29]
		② 密度泛函理论(DFT) (i) Thomas 和 Fermi 于 1926 年首先考虑了电子的相关作用而提出的[24],作为严格的基础理论,应归功于 Hohenberg和 Kohn[23,25],他们演示了能量是密度唯一的函数,电子密度可通过自洽方式解一组 Kohn-Sham 方程计算出来[26]。内在的优点是总电子能量和电子密度直接结合在一起,电子的相互作用和构型可作为密度的函数来处理,大大减少了计算量。 (ii) 正确性可以和更加严正的从头算起的 CI 方法相比。 (iii) 已经可以处理固体的体相、扩展的表面和片断	Ziegler 法[27~30],Amsterdam 密度泛函程序(ADF)[31],DeGauss 程序[32],DMO 程序[33],de-Mon 程序[34],G62/DFT 程序[35]

引自:

[1] van Santen R A, Neurock M. Catal Rev Sci Eng, 1995,37(4):557~698

[2] van Santen R A. Theoretical Heterogeneous Catalysis. Singapore: World Scientific, 1991

[3] Norskov J K. Prog Surf Sci, 1992, 38: 103

[4] Slater J C. Phys Rev, 1981, 81: 385

[5] Slater J C. Adv Quant Chem, 1972, 6: 1
[6] Slater J C. The Self-Consistent Field for Moleculars and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids. New York: McGraw-Hill, 1974
[7] Grimy T B. Adv Catal, 1960, 12: 24
[8] Shustororich E M, Bell A T. Surf Sci, 1992, 268: 397;19
[9] Bell A T. In: Metal-Surface Reaction Energetics Theory and Applications to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption and Surface Diffussion. New York: VCH, 1991, 191
[10] Benziger J. cf, [9]
[11] Seller H. Surf Sci, 1994, 310: 281
[12] Batzhold. cf, [9]
[13] Shustororich E M. cf, [9]
[14] Hoffman R. Angew Chem Int (Engl ed.), 1987, 26: 846
[15] Anderson A B, Grimes R W, Hong S Y. J Phys Chem, 1987, 91: 4245
[16] Anderson A B, Maloney J J. J Phys Chem, 1988, 92: 809
[17] Zerner M, Salahubceds M. The Challenge of d- and f- Electrons: Computaion and Theory. ACS Symposium Series, 1989, 384
[18] Racker T J, Depristo A E. Phys Rev B, 1989, 39: 99676
[19] Dow M S, Forles S M, Baskesy M I. Mater Sci Rep, 1993, 9: 7～8
[20] Aherich R, Scharf P, Ehrhardt C. J Chem Phys, 1985, 82: 890
[21] Szabo A, Ostlund N S. Modern Quantum Chemistry: An Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Macmillan, 1992
[22] Chong D P, Langhoff S R. J Chem Phys, 1986, 84: 5606
[23] Parr R G, Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford Univ Press, 1989
[24] Thomas L H. Proc Camb Phil Soc, 1926, 76: 237; Fermi E Z Phys, 1926, 48: 542
[25] Hobenberg P, Kohn W. Phys Rev, 1964, 136B: 864
[26] Kohn W, Sham L J. J Phys Rev, 1965, 140A: 1133
[27] Ziegler K. Chem Rev, 1991, 91: 651
[28] a) Harris S. Chem Phys, 1982, 67: 229
b) Harris S. Chiarelli R R. J Catal, 1984, 86: 400
[29] a) Shustorich E N. Surf Sci Rep, 1986, 6: 1
b) Shustorich E N. Adv Catal, 1990, 97: 101
[30] a) Siegbahn P E M. Theor Chim Acta, 1994, 87: 277
b) Siegbahn P E M, Blomberg M R A. Organomet, 1994, 13: 354
[31] Baerends E J, Ros P. J Quant Chem, 1978, 12: 169; 340
[32] Andzelm J, Wimmer E. J Chem Phys, 1992, 96(2): 1280
[33] Delley B. J Chem Phys, 1990, 92: 508
[34] St-Amont A, Salahnb D R. Chem Phys Lett, 1996, 169: 387
[35] Johnson G B, Gill P M W, Pople J A. J Chem Phys, 1993, 98(7): 5612
[36] Hoffmann R. Solidand Surfaces: A Chemists' View of Bonding in Extended Structures. VCH, 1988 (中译本:霍夫曼 R.著.韩洪献，李静译. 北京:化学工业出版社,1996)
[37] 赵成大. 固体量子化学:材料化学的理论基础. 北京:高等教育出版社,1997

预测吸附质-表面键合或表面反应性的量子化学定量计算的正确性依赖于所用方法以及作为局域表面吸附或反应部位模型——簇(包括大小和构型)的选择(目前主要有三种模型:簇、包埋和周期性,参见图2-6),而在计算方法中,能否正确处理好体系中电子-电子相互作用和电子相关性,则又是方法成败的关键。这些因为在多电子体系中,电子总能量由电子动能、核吸引能、电子间库仑排斥能和电子交换相关能所组成。在处理含相当多d轨道电子和简并态的过渡金属体系时,电子交换相关能和计算很复杂,其困难程度几乎成为许多方法内在的限制。从头算起的分子轨道法和密度泛函理论对电子相关能的计算也不相同。分子轨道近似不含电子相关能,相关能是典型的需要对构型相互作用(CI)做扩展处理的。它的相关能由电子交换的H-法出发,用含有各种电子排列的行列式函数来计算。而密度泛函理论一开始就考虑了相关能这一算符,用单电子轨道(一个行列式函数)来求得,把电子相关性明显表达了出来,而且还把四中心积分变成了三中心的,使在计算大分子时比分子轨道法更加优越。

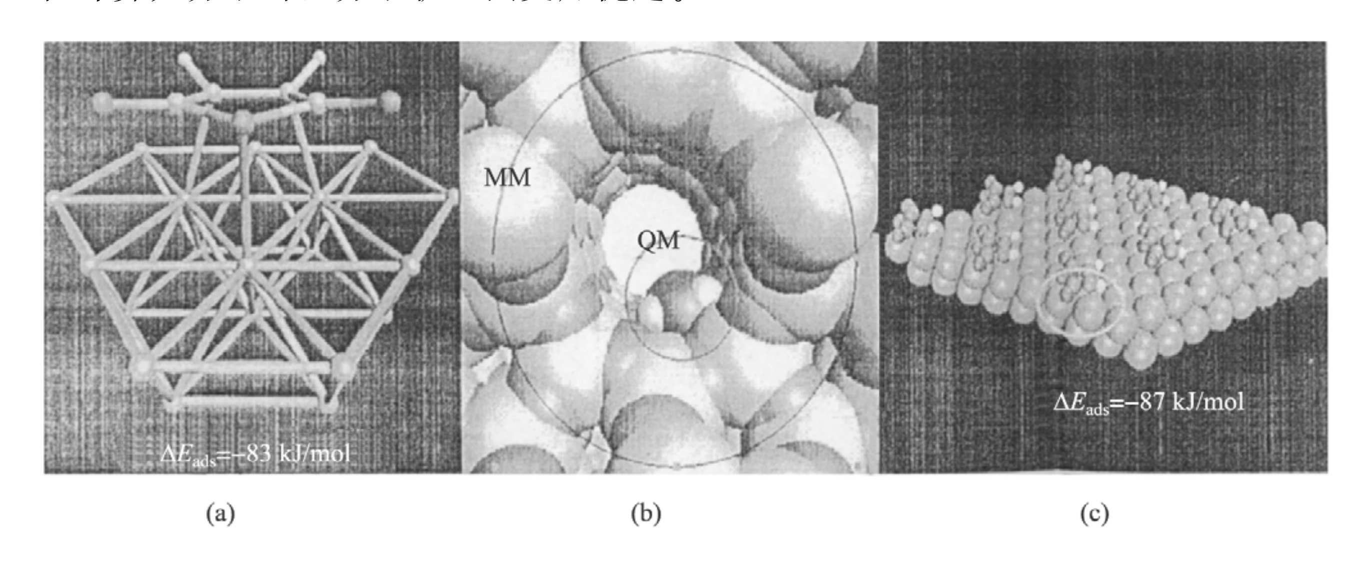


图2-6 模拟表面上化学吸附和反应性的三种近似方法

(a) 簇:Pd上的顺丁烯二酸酐[Whitten J L et al. Surf Sci Rep, 1996, 24(3~4):59];(b) 包埋:吸附在沸石中的氨;(c) 周期性切片模型:Pd(111)上吸附的顺丁烯二酸酐(Neurock M. J Catal, 2003, 216:76)

今天,对催化体系的大多数计算,使用从头算起的密度泛函方法。密度泛函理论(DFT)是相当强有力的,允许对包括可以显著节省CPU成本以计算电子相关性在内的复杂的金属和氧化物体系,以初始原理为基础进行处理。而且其计算的精确度已达到了目前最高的水平:预测有机和金属有机体系的结构性质,与实验研究相比,对键长,典型的可达0.01~0.05 Å,键角可达1°~2°的程度;对总的吸附的反应能量,典型的可达5~7 kcal/mol的范围;对光谱分析则可在实验数据的几个百分点(~5)范围之内。为了对比起见,图2-7(a)示出了在高真空条件下,通过程序升温研究估算的不同金属表面上不同吸附质由实验测得的吸附能,和用密度泛函理论计算所得计算值之间的比较;尽管这已是十分有用的,但还并不在工程精确度1~2 kcal/mol范围之内。图2-7(b)示出的是在Pd(111)上吸附的顺丁烯

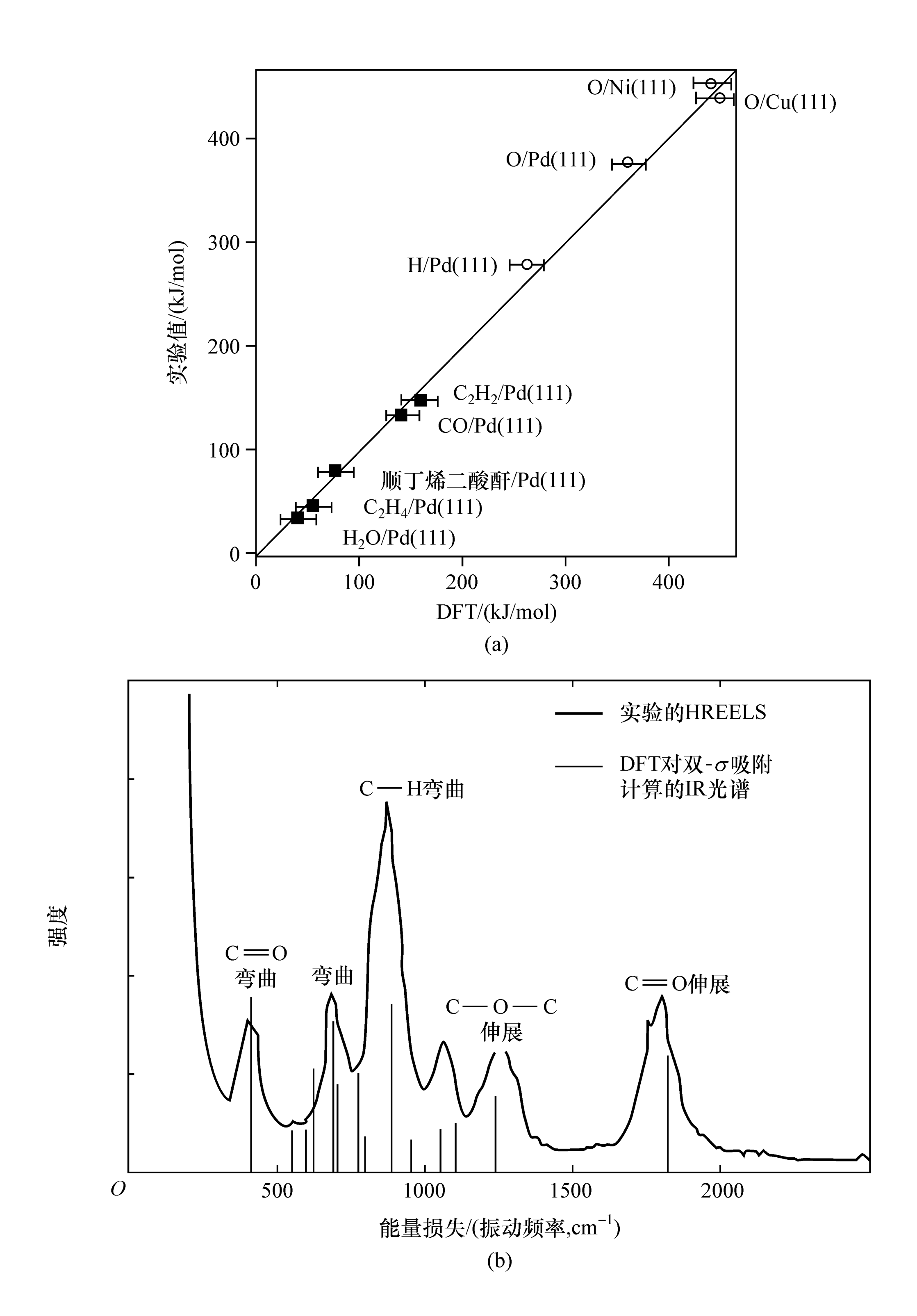


图 2-7 不同吸附质在不同金属表面上化学吸附能的计算值和实验值的比较(a);在 Pd(111)上吸附的顺丁烯二酸酐的高分辨电子能量损失谱与 DFT 计算的振动频率的比较(b)[Pallassana A et al. J Phys Chem, B 1999, 103(42): 8973～8983]

二酸酐的高分辨电子能量损失谱和 DFT 计算的振动频率的比较。以上由量子化学理论和计算目前已取得的成就,反映出模型选择的限制还是超过了用来解电子结构的由基本理论推导出来的计算方法内在的限制。尽管如此,这已无可争辩地证明了在预测含过渡金属体系的电子结构和能量上已获得了空前的成功。开发这个方法的两位科学家 W. Kohn 和 J. A. Pople,也因而获得了 1998 年度的诺贝尔化

学奖。

由广泛的实验研究和量子化学计算，现在已对反应分子与催化剂表面形成的化学键形成一些定性的共识。可以概括归纳如下[106]：

(1) 化学吸附可以引起局部电子结构发生明显变化。在强相互作用的情况下，常常可导致表面再构，结构的变化通常可理解为键级守恒的结果。一个原子的键越多，和这个原子键合的另一些键就越弱。

(2) 化学键是由金属的电子态和分子的前线轨道杂化而成，吸附质的键强取决于成键和反键轨道碎片上的电子分布以及杂化轨道与 Firmi 能 E_F 的相对距离。和金属表面 s 轨道及 p 轨道价电子的相互作用，通常有利于高配位。但是和 d 轨道价电子的相互作用，由于能够相互排斥，总是有利于低配位。吸附能随 d 轨道价电子的减少而有增大的趋向。分子的吸附能认为是由供与和反供与相互作用的平衡所控制。对于反供与，吸附质中未占有轨道和金属表面之间的相互作用有利于高配位；供与的相互作用则有利于低配位。d 轨道价电子的相互作用控制着上述两种效果的平衡；具有可接受 p 轨道的吸附原子有利于高配位，能优先配位的部位要比吸附的分子数少得多。

(3) 弱和强的化学吸附都能局部地干扰吸附质分子附近表面原子的电子结构和几何形状，包含在吸附配合物中的表面原子和附近的表面原子的化学键，根据吸附质-表面相互作用的强度都会减弱。

(4) 吸附质对底物的干扰，强烈依赖于表面或簇的大小。这能强烈影响到总的相互作用能量，并因而影响到和表面及颗粒大小有关的相互作用的能量。表面弛豫可以使吸附的配合物逐渐变成和有机配位络合物类似的构型。

(5) 当吸附质的浓度增大时，原子间的表面键会减弱，这能接着产生表面再构。吸附质之间的侧向相互作用可使表面层发生非理想的混合和有序-无序转变[53b]。配位数低的表面原子和配位数高的表面原子相比，由于后者有较大的电子离域，因而趋向于更加活性。强键合的原子有在高配位数上吸附的趋向，然而，分子和相互作用能差别不大的配位数不同的部位作用时，则吸附更弱。当供与的相互作用是控制的，同时 d 轨道价电子的贡献又强烈时，就会发生一种顶上的配位，详情则依赖于金属表面 d、s、p 电子对价电子的分布。

(6) 当吸附质-表面成键轨道碎片被占有时，高配位将是有利的；吸附质-表面反键轨道碎片的占有则有利于低配位部位的成键。当分析不同过渡金属表面上相互作用能的变化时，考虑 Pauli 排斥的变化（由于反键轨道的相互作用）以及反供与和供与的相互作用很重要。

(7) 功函数的减少有利于反供与的相互作用，并能因此增大键能。但是，供与的相互作用就将减小。这样，总的相互作用结果将取决于这两种变化的平衡。对吸附原子来说，反供与的相互作用是主要的，这样，键能就会有所增大。对于分子吸附质，如 CO 平衡就更加微妙，它和 Pt 的键合较之和 Ni 的键合更为强烈，这是

因为在 Pt 上,供与的相互作用占优势。这和 CO 有利于顶上配位是一致的。但是在 Ni 上,反供与的相互作用是主要的,结果对 CO 的高配位就变得有利了。

(8) 当比较周期表给定周期(从右到左)中金属的键合时,过渡金属 d 轨道价电子占有的下降,将使吸附质-表面反键轨道碎片的占有减少,因此有助于键能的增加。这种相互作用能的增大,部分地取决于有利于和吸附质轨道重叠的 d 轨道的空间扩展。ⅠB 族金属(Cu、Ag、Au)活性之所以低,就是由于吸附质轨道和这些金属的 d 轨道价电子满带相互排斥的关系。相互作用能量的最终降低并不能为反供与相互作用的增大而抵消,这是因为后者的脱出功也下降了。Ⅷ族过渡金属和ⅠB 族金属的合金化可以改变吸附质的键能,这是因为这时形成了ⅠB 族和Ⅷ族表面原子的混合表面集团,也就是有了新的表面作用部位。这是由于这时有更强相互作用的Ⅷ族表面原子的多重配位被压制了,可以使高配位部位上吸附质的相互作用能有所降低的关系(二次集团效应)。

由量子化学推导出一些有关吸附质-表面化学键的重要概念:①最少原子共享原理,不仅有助于描述吸附质在过渡金属表面上的键合,而且还可为确定表面上最低能量的反应途径提供定性的判据;②形成负离子的概念指出,如果解离的吸附质-表面物种允许在负电荷下进行,那么,就能明显降低不同体系的解离能;③表面结构和表面电子的离域在控制表面反应速率中起着重要作用。所有这些,都为量子化学分析和过渡态理论相结合提供了理论依据,可以解释总包反应途径、催化循环中的竞争基元步骤以及有关控制反应机理的真实特点。目前,应用量子化学计算正在到达实验可验证预见的一个新阶段。主要的任务是选择好簇模型的体系。这样,吸附中间化合物的结构就可以通过比较计算结果和实验结果正确地推导出来;和动力学的相互关系,由于可以接受的计算所得的过渡态,已经成为许多决定催化表面反应性参数的新见解,因而也就变得十分有用了。活化态的一个重要特点是表面部位的原子要有一个能为反应提供能量最小途径的特殊排布;另一个重要特点则是其对吸附质的强烈影响:不仅是对吸附能,而且还有对吸附分子的几何形状的影响。

目前,有关过渡金属反应性的知识以及初始原理计算的近代成就,已有可能对其他复杂的材料,如过渡金属氧化物和过渡金属硫化物化学提出的问题做量子化学计算[54,55]。这些体系,由于不知道它们的表面结构,表面又易于再构以及不合适的活性中心定义等原因,在许多方面都是相当诱人的。近代的初始原理方法已企图在这些体系的模型化方面开展工作。

通过弥合实验研究和量子化学理论计算结果之间的"裂缝",已获得了一些可以很好描述表面催化反应机理的妥善的动力学模型的例子[56]。如异丁烷在担载 Pt/Sn 催化剂上的脱氢,乙烷在担载 Pt/SiO_2 上的氢解等。这里将以乙醇、乙酸以及乙酸乙酯等含氧化合物在含铜催化剂上的转化为例说明这一情况。这个例子可以用来说明如何分析生成多种产物的反应网络。如众所周知,这是在工业生产中

会常常遇到的控制产物选择性因素较之控制催化活性因素更为重要的一种情况。这也是由实验结果和理论计算[代表 Cu(111)和 Cu(211)片以及 Cu_{13} 簇的 DFT 计算方法]相结合,对动力学参数产生初始猜想的一个例子。由这一工作获得的结果认为:基元步骤的动力学参数可以应用于化学和覆盖状况类似的体系。

为了决定甲氧基物种(CH_3O—)、吸附甲醛(CH_2O)、甲酰物种(CHO—)、一氧化碳以及氢原子对 Cu(111)表面有利的键合能量和部位,用 3×3×3 的晶胞表示 CH_xO 和平的 Cu(111)表面的相互作用(图 2-8)。计算是用吸附质的 $\frac{1}{9}$ ML 覆盖完成的,表 2-2 汇集了电子的能量变化,表明甲醛分子在 Cu(111)上的吸附是温和放热的,而甲醇解离成甲醛物种和吸附氢的吸附作用则是吸热的。

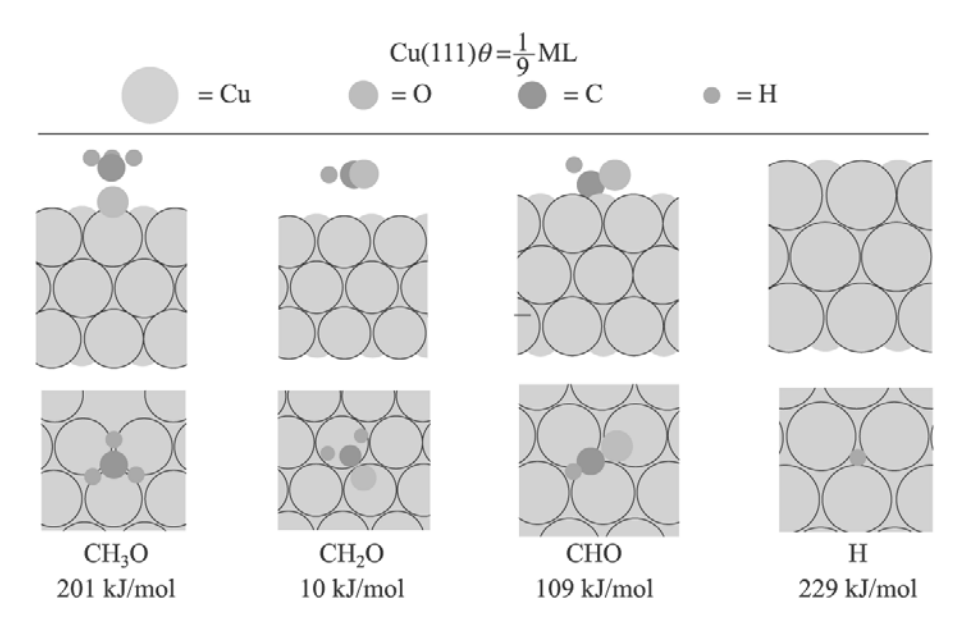


图 2-8 Cu(111)上 CH_2O—和 H—物种优化结构的前视和上视图

大多数吸附质至少有一个近似的简并构型

表 2-2 C_1—含氧化合物在 Cu(211)和 Cu(111)上以及含羰基的有机分子在 Cu_{13} 上由 DFT 预测的能量

基元反应	表面或簇的能量/(kJ/mol)		
	Cu(211)	Cu(111)	Cu_{13}
$CHO* + H* \longrightarrow CH_2O* + *$	−26	−54	—
$CH_2O* \longrightarrow CH_2O + *$	55	9	—
$CH_2O* + H* \longrightarrow CH_3O* + *$	−79	−93	—
$CH_3O* + H* \longrightarrow CH_3OH + 2*$	53	−9	90
$H_2 + 2* \longrightarrow 2H*$	−47	−17	—
$CH_3O* \longrightarrow [CH_3O*]^{\neq}$	—	137	—
$CH_3COOC_2H_5 + * \longrightarrow [(CH_3COOC_2H_5)*]^{\neq}$	—	—	59~60
$CH_3COOH + * \longrightarrow [(CH_3COOH)*]^{\neq}$	—	—	90~100

2×3×3 的晶胞则用来计算吸附 CH_3O 物种和氢原子与 Cu(211)阶梯表面的相互作用(图 2-9),计算是用吸附质的 $\frac{1}{6}$ ML 覆盖度完成的,发现键合能量强烈地依赖于表面的几何学。例如,甲氧基物种在 Cu(211)的阶梯边上,要比在 Cu(111)上结合得强些(约 47 kJ/mol),而甲酰物种在阶梯边上结合得更强(约 58 kJ/mol)。表 2-2 提供的结果说明,羧酸和酯在 Cu 上的还原应该是结构敏感的。

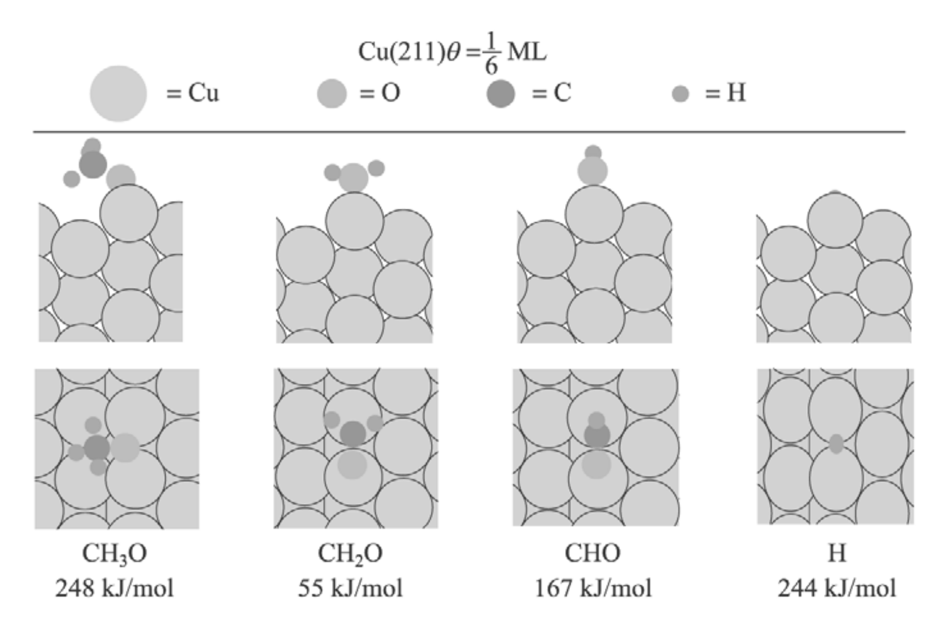
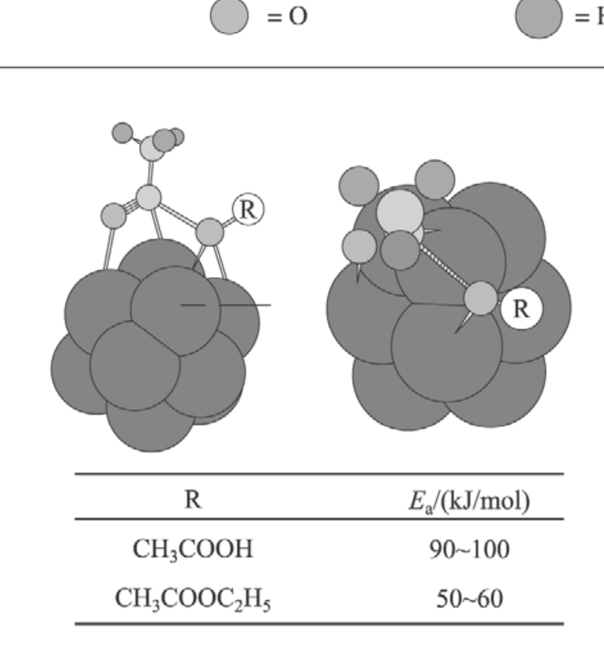


图 2-9　CH_2O 和 H 物种的优化结构在 Cu(211)上的前视和上视图

乙酸乙酯和乙酸在铜上,可通过和羰基邻接的 C—X 键的断裂而解离,这里,X 为羟基或烷氧基。担载铜的化学行为类似于使用了像 Isosahedron 的 13 个铜原子的簇。在这样的簇中,所有表面原子都具有相同的配位数 6(图 2-10)。量子化学



R	E_a/(kJ/mol)
CH_3COOH	90~100
$CH_3COOC_2H_5$	50~60

图 2-10　含羰基有机分子在 Cu_{13} 上解离吸附的过渡态和活化能

在这种簇近似的范围内,计算取决于模型中所含表面和体相原子的数目,所以,这些计算的结果仅能用来推导出不同吸附物种在铜上的键强和反应性变化的趋势。

在图 2-10 中,给出了过渡态的示意图以及相应的活化能值,而活化能只给出了一个范围,这是因为在相应的位能面上,初鞍点的定位并不严正。这些计算认为,解离吸附的活化能随反应物从乙酸变化至乙酸乙酯时是减小的,这些结果以及列于表 2-2 的能量值,可以用来初步估定 C_2 含氧物和铜相互作用的位能面[57]。在本章第四节中,还将给出一些用量子化学理论计算得到的反应能量图,用以解释催化反应循环精细机理的例子。

通过以上扼要的介绍可以看出,量子化学理论和计算,应用于多相催化方面的工作已有相当的广度和深度,而且还极富成效。在深度上,除了为表面反应性提供确切的科学定义之外,在经典的小分子-过渡金属表面的反应性方面,理论对金属催化体系已可用来验证以及甚至开始设计活性中心、活性集团以及活性反应环境;而表面的模拟相对于相当复杂,而且是动态变化着的实际工作中的催化剂表面来说,也已允许超现实地加以简化,并从而产生许多新的概念。例如,对加氢和脱氢反应,典型的需要一个或两个金属原子组成的活性位,这可能就是它们缺乏结构敏感性的原因之一。由于它无需复杂的金属原子集团,因此它们趋向于均相催化剂的类似物。通过合金化对这样的体系进行设计并进行工程化,虽然看来并不能改变催化剂的活性,但是却能够明显地改进它们的选择性。而对另一些反应,如 N_2 的活化、乙烷氢解以及乙酸乙烯(VAM)的合成等,则需要大而更特别的原子排布,所以它们倾向于结构更加敏感。这里要求的活性位,不是在活性集团范围内提供唯一的结构要素,像 N_2 的活化就需要唯一的 C7 部位,或者就是像 VAM 合成那样,需要有双功能的 Pd 和 Au 部位,以提高其活性和(或)选择性。对这样的体系的设计,不仅可以导致显著改进其选择性而且还有活性。由于所说担载型金属催化剂首先是由二维表面化学控制的,为了提高共协效果,只要通过裁剪金属固溶体界面的本质就可以进行验证,甚至还可以在一定程度上达到控制反应环境的目的。

当理论对特定步骤的活性位能提供一个十分有用的验证时,它在催化功能上的重要性和效果还需要对动力学进行模拟。现在已经可以演示把从头算起获得的 DFT 结果组合进动态的 Monte Carlo 模拟之中,开始追踪吸附层和受控催化动力学的瞬时变化。模拟有效地指出,对乙烯加氢的非敏感性是由于相对的氢的表面覆盖度和乙烯的结合能之间存在一个微妙的平衡,或者说相消效应。在对 VAM 合成的模拟中,明显地显示出计算的活化能垒并不能单值地用来评估控制步骤。所有吸附、表面扩散和表面反应步骤的全模拟,在验证什么是控制化学反应的步骤时是十分重要的[52]。

在广度上,理论已开始对过渡金属氧化物、过渡金属硫化物以及结构一定的复杂氧化物(分子筛)等的反应性开展了研究。可以说已在广泛的催化化学范围内,对固体表面的反应性以及表面化学键理论和处理方法在微观层次上开始进行深层

次的探讨,而且已经获得了相当明显的进展和满意的结果。不仅如此,在涉及的问题中还覆盖了和生产实际紧密结合的一些重要的催化基元步骤。例如,C—H键的离解和活化、C—S键的剪断、O—传输键的活化等。可以预料,这样的结合将为催化研究最终解决“科学地选择催化剂”的问题提供重要的理论依据。

第二节　动力学模型的公式化

催化反应体系的动力学模拟,对化学反应器和化学过程的设计和优化具有决定性的意义。过去已经开发出的一些模型,对人们理解化学过程、开拓分析本领以及提高工作水平都已起到了积极作用。早期的许多动力学模型是简单的“指数定律模型”,也就是可测定组分分压之间的经验关系。这是唯一建立在总包组分、转化率以及产率之上的,因为所有这些数据通常都可以用常规的方法确定。由于这种模型比较简单易行,今天依然用来模拟一些重要的工业化学过程,以获取相关的信息;不仅如此,它还能够用来预测日常的操作和控制生产设备。根据人们对催化基元反应的深入了解以及对分析方法的改进,基础的动力学模拟已大大扩展了,简单地说,就是为了要把化学、化工过程的详情在更高的水平上反映出来。

Langmuir-Hinshelwood(L-H)和 Hugen-Watson(H-W)是把吸附、表面反应以及脱附等基元步骤概括在一起的最早公式化的数学模型[105a]。引用他们公式化的模型已经经过时间的考验,在化学工业中,当许多当代催化工艺通过 L-H 或 H-W速率表示式进行模拟时都已发挥了极有价值的作用。不过,大多数这样的体系,只和实验室的数据相符合。但是,在分析方法得到如此巨大发展的今天,人们对化学和分辨能力上的了解能力已经在详细的分子水平上大大提高。20 世纪 80 年代以来,已有可能对许多和反应机理直接有关的中间化合物分子进行表征并模拟其命运。早在 1980 年,如对复杂的石油原料的模拟,就已把焦点集中在按照可测定沸点、溶解度和馏分的所有有关物种集总起来(lumping),然后再研究这样得到的“热力学上的衍生包”的动力学。现在对汽油流态化裂解的 3 -包和 10 -包的模型已成为经典教科书上的例子。到 20 世纪 80 年代中期,表观上随着分析技术以及计算机硬件的发展,已经能够开发更加详细和强有力的模型,并在很大程度上扩大到更广的生产条件下使用。而且就是在这样的基础上,Froment[105b]、Stoltz[58]和 Norskov[51]、Dumsic[23b]、Ertl[100b]等才先后帮助创建了现在称之为微观动力学的模拟(microkinetic modeling)。这样自然就可以根据不同化学过程的详细机理,对催化过程的动力学进行模拟。现在在汽油的流态化催化裂化、重质油原料的增值、煤的热解、氨的合成以及烷烃和烯烃的氢解等诸多方面都已取得了显著成绩。

尽管在催化过程动力学的模拟方面已经取得了如此巨大的进展,但在开发出的模型中,有些控制动力学的物理化学过程依然是被简化描述的。例如,在以往

40 年间,应用于多相催化动力学领域内的概念虽然无数,但今天存在于均相、酶以及多相催化中的诸多“动力学近似”并没有可以称得上是“前沿的”。然而,有一个概念(或者科学),允许在描述由基元步骤组成的反应序列时定义一个有用且有效的速率定律,却是始终如一的,那就是“转换速率”(turnover rate)。这也就是今天为什么能把酶的活性位和担载在金属氧化物上的金属位进行对比的科学依据。然而,这一概念是在不同领域内推导催化动力学方程中一直沿用近似的准稳态近似(quasi steady state approximation, QSSA)时逐渐形成的,而且今天已成为计算机编码。例如,Chemikin Surface 的理论基础,可以把所有速率常数和所有反应中间化合物的浓度加以优化。QSSA 理论是以三个基本规则为基础:①中间化合物的浓度很小;②每个中间化合物的浓度变化是恒定的,即和时间无关,d[中间化合物]/$dt=0$;③一个反应序列中所有各步骤的速率,一旦除以该步骤的化学计量数 ν_i 就有相同的值。这里,ν_i 表示在该序列中,为了获得总的化学方程,第 i 基元步骤需要进行的次数。简而言之,QSSA 理论把催化反应看成可用催化循环表示的一个封闭序列,催化循环的速率就是“转换速率”,也就是每个活性位的速率。这样一来,反应速率就能够根据下列方程由任何一个步骤 i 的净速率计算出来(参见本书第一章第二节的 2)[107]。

$$\text{反应速率} = i\,\text{步的净速率} / \nu_i \tag{2-4}$$

但要注意的是,在这样的情况下,吸附物种的浓度和与之相关的速率常数之间,有一个可以调变催化循环转换速率的相消效应;另外,由于在稳态条件下,反应序列中所有基元步骤,都是以相同的速率进行[式(2-4)]。因此,从测得的速率并不能对反应机理提供有决定意义的信息。如众所周知,甚至对同样可以和 L-H 方程匹配得相当好的简单反应,也常常可以写出几种可供参考的模型(网络)。所以,对真正的机理来说,与 L-H 方程匹配与否并无重要意义。也只是在测定的参数范围内,对过程进行的一种描述而已。

现在知道,许多实际的催化过程远比 QSSA 理论所能描述的复杂得多。例如,当一个反应由几个催化循环组成,而且又没有共同的吸附中间化合物时,这就像烷烃异构化(双功能的)和 NO 于贫氧条件下由烃类还原那样,属于有助的催化过程(assisted catalytic process)。如果有几种适合确定不同反应途径的多个催化循环时,就可能会有一个相应于催化封闭序列的动力学耦合(kinetic coupling)过程。在这一种情况下,当吸附物种的浓度对所有途径都相同时,体系的唯一推动力将保持和速率常数时的一样,而选择性则取决于由温度决定的速率常数的相对值。

除了上述在推导动力学公式过程中,在概念的应用上有所简化之外,在许多情况下所用的动力学常数和吸附项,对实际体系来说,不是被考虑成常数,就是依然需要由实验来确定。例如,Zaera[105c] 已经发现,L-H 模型中的吸附常数,只有当操作条件接近于参数从实验值递降时才能被考虑成常数;当该模型扩展应用于 NO 的还原时,引入依赖于吸附参数的覆盖度时也受到了批评等。简单地说,许多已开

发出来的模型，如果要在参数化范围以外的场合中使用，或者要从调整好的机理中获取额外的信息，都要十分仔细行事，这是很重要的。现在文献中已有不少关于不同表面部位复杂性的说明，如竞争的和无竞争的吸附。除此之外，还有别的一些特点被引入基础的 Langmuir 模型中，以求更加符合实验数据。这些特点为提出的模型提供了更多的参数，因此，在和实验数据符合方面常常就可以较简单地处理。这是因为参数越多，处理也就越灵便。这就意味着，假定的 Langmuir 模型是正确的，问题并不存在于机理之中，而是需要把“表面”理想化。

现在，确定复杂化学反应的机理和对一个给定过程构建合适的动力学模型，一般都按照下列次序进行[108]：

(1) 应用各种合适的方法(GC、MS、光谱等)详细考查反应的化学。

(2) 在深入考虑由化学获得的信息基础上，对给定的复杂化学反应，将可能的有关机理的假设体系公式化。

(3) 选择合适的实验计划和进料的浓度变化；进料变数要能把建议的动力学模型区分开来，为了这个目的，模拟试验是有帮助的。

(4) 利用实验结果和模型一起估算预选动力学模型的常数。

(5) 通过对精密实验的序贯筛选(sequential planing)方法，优化常数的估算；根据需要，进行附加的化学考查以得到有关最可几机理的结论。

(6) 利用最后获得的动力学表示式，预测在不同操作条件下的反应产物，并和实验数据相比较。

这里还要再一次强调的是，使用经典动力学近似，只能获得不太真实的结果，这是因为表面的吸附原子和吸附分子，在无法用经典动力学描述它们的混合行为时，常常会显示出强烈的非理想性，尤其是在有强烈的侧向相互作用时，还能导致形成半岛等。对后一种情况，一般采用统计力学近似更为合适。

在本节中，将以较简单的反应为例，阐述如何建立一个反应动力学模型的网络和求取反应速率常数以及一些动力学参数的物理的和实际的意义。

一、反应网络的选择

固体表面上的催化过程是由包括反应物、产物和催化剂表面上活性位相结合的吸附，以及相互作用生成中间化合物等在内的基元步骤组合而成。一般地说，对发生在固体表面上的上述催化过程，并不适合在分子水平上做详细描述。据此，用于反应动力学分析的目标，就在于把一个能表达发生在催化剂表面上的主要反应的网络公式化。而这样的反应网络则是以一系列可以用实验和理论结果重新调整的假设为基础的。而且，当有新的信息，或者有必要时，即可以进行校正。

由不同的反应网络能获得相同的表观速率表示式是很重要的。因此，即使有了无实验误差的反应动力学数据，反应网络依然不能通过适合不同速率表示式的数据来决定。换句话说，速率表示式能够从反应网络来决定，但反应网络却不能从

速率表示式来确定。Stolz[58]突出了反应动力学分析的这个方向。这种单方向的条件,就是为什么化学动力学研究不能把焦点完全集中在反应速率的测定上,而要包括收集光谱的、理论的以及别的可以给出有关反应中间化合物和网络中重要步骤本质的信息结果上的理由。

一个可行的反应网络要包括所有的反应物和产物,同时一般地说,还要包括各种各样的反应中间化合物。一个反应序列中基元步骤的真实性,常常由受注意的断裂和生成的化学键数目所确定。同时包括几个化学键转化的基元步骤常常被认为是不现实的。然而,为了要把反应网络能用发生在催化剂表面上的基元步骤表达出来,就必须根据需要,和由实验测定或理论预测所能接受的动力学参数表示的反应网络进行平衡。这样的分子详情和动力学参数估算之间的矛盾,在分析反应网络的公式化中起着重要的作用。描述催化循环时要求反应网络包含一个由基元步骤组成的封闭序列,据此,由反应物至产物的总包化学计量反应,可由各个化学计量步骤剩以该步骤的化学计量数 ν_i 之后加和来描述[参见式(2-4)]。

大多数动力学研究的目标是验证反应网络的公式,以求通过用合乎物理学上真实限制的动力学速率常数,能分析有用的反应动力学数据。以后将要看到,这对使用碰撞理论和(或)假定反应网络中表面物种的移动性,而对指数前因子采用合适的起始估算是可能的。关于不同步骤的活化能以及反应热的信息,一般地说,比较难以获得。然而,近来在量子化学计算方面的进展,已有可能对分子物种以及簇合物或原子周期排列的过渡态的能量进行计算。而且,这些理论计算已有足够的准确性,可以用来对起始估算的动力学参数补充有用的实验信息。重要的是,反应网络中所有动力学参数并不都需要精确值,这是因为,最后在动力学公式中出现的许多参数并不总是有价值的。另外,在分析的起始阶段,并不知道哪一个参数是动力学上重要的。所以,研究必须从所有最可能的动力学参数开始。

二、速率常数的估算

1. 过渡态理论

过渡态理论允许把分子结构的详情,近似地并入速率常数的估算中。过渡态理论的关键假设是反应物和“活化络合物”之间确立的准平衡;所谓“活化络合物”,是反应物向产物转化时,中间形成的一种具有化学反应性的过渡物种。应用过渡态理论。估算速率常数,可通过双分子气相反应:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

加以说明。这一反应的位能图是以反应物和产物的原子坐标为函数表示的体系位能的多向量表面(位能面)。当物种 A 和 B 的原子坐标平滑地变化产生物种 C 和 D 时,反应坐标可作为描述反应进度的一个变数。反应沿反应坐标的径路要通过一个相当于反应物转化成产物时必须越过的能垒最低的鞍点,而在该鞍点处,活性

物种的分子构型被定义为过渡态,而和分子构型相当的化学物种就是活化络合物 $AB^{\neq}$。据此,可以把正向反应写成

$$A + B \xrightarrow{K^{\neq}} AB^{\neq} \xrightarrow{k_+} C + D$$

式中:k_+——正向反应的速率常数;

$K^{\neq}$——从 A 和 B 生成活化络合物 $AB^{\neq}$ 的准平衡常数

$$K^{\neq} = a_{AB^{\neq}} / a_A a_B \tag{2-5}$$

式中:a_i——物种 i 的热力学活度。

过渡态理论的宏观公式化,是将 $K^{\neq}$ 写成标准自由能变化 $\Delta G^{\ominus\neq}$ 或标准熵变化 $\Delta S^{\ominus\neq}$ 和标准焓变化 $\Delta H^{\ominus\neq}$ 而获得。对由 A 和 B 形成活化络合物 $AB^{\neq}$ 时,可得

$$K^{\neq} = \exp(-\Delta G^{\ominus\neq} / k_B T) = \exp(\Delta S^{\ominus\neq} / k_B) \exp(-\Delta H^{\ominus\neq} / k_B T) \tag{2-6}$$

单位体积内的化学反应速率 r_{AB},等于活化络合物的浓度剩以等于 $k_B T/h$ 的频率因子,其中 h 为 Planck 常量,活化络合物的热力学活度等于

$$a_{AB^{\neq}} = \gamma^{\neq} c_{AB^{\neq}} / c^{\ominus}$$

式中:$c_{AB^{\neq}}$——活化络合物的浓度;

$c^{\ominus}$——活化络合物在标准状态下的浓度;

$\gamma^{\neq}$——活化络合物的活度系数。

这样一来,r_{AB} 就变成

$$r_{AB} = (c^{\ominus} k_B T/\gamma^{\neq} h) K^{\neq} a_A a_B \tag{2-7}$$

活化络合物的结构,以及因此,对液相反应 $\gamma^{\neq}$ 取决于溶剂的本质。这里,因为讨论的是气相反应,所以在以后的分析中,假定 $\gamma^{\neq}$ 等于 1,同时,对理想气体,可把活度 a_i 用分压 p_i 取代,速率 r_{AB} 因此就变成

$$r_{AB} = (k_B T/h)\exp(\Delta S^{\ominus\neq} / k_B)\exp(-\Delta H^{\ominus\neq} / k_B T) p_A p_B \tag{2-8}$$

这一速率的单位为每单位体积、单位时间的分子数目。相应的速率常数等于

$$k_{AB} = (k_B T/h)\exp(\Delta S^{\ominus\neq} / k_B) \exp(-\Delta H^{\ominus\neq} / k_B T) \tag{2-9}$$

速率常数对温度的依赖关系已并入包括活化焓的指数项中,因此,可以假定速率常数近似地等于指数前因子(A'_{AB})和包含活化能 E_{AB} 项的乘积

$$k_{AB} = A'_{AB}\exp(-E_{AB} / k_B T) \tag{2-10}$$

其中,A'_{AB}和 E_{AB} 可由

$$A'_{AB} = (k_B T_{ave} / h)\exp(\Delta S^{\ominus\neq} / k_B) \quad 和 \quad E_{AB} = \Delta H^{\ominus\neq}_{ave} \tag{2-11}$$

给出。其中,脚注 ave 相当于一组动力学数据在平均温度范围内获得的值。

从 A 和 B 形成活化络合物 $AB^{\neq}$ 时的标准熵 $\Delta S^{\ominus\neq}$ 可写成

$$\Delta S^{\ominus\neq} = S^{\ominus}_{AB^{\neq}} - (S^{\ominus}_A + S^{\ominus}_B)$$

式中:$S^{\ominus}_{AB^{\neq}}$,$S^{\ominus}_A$,$S^{\ominus}_B$——各物种的总标准熵。

气体物种的总标准熵($S^{\ominus}_{tot}$)是分子或活化络合物中分别由平动($S^{\ominus}_{trans,3D}$)、转动

($S^{\ominus}_{rot}$)、振动($S^{\ominus}_{vib}$)三种模式所贡献的加和。

气体分子的标准平动熵的表示式为

$$S^{\ominus}_{trans,3D} = R\{\ln[(2\pi mk_B T)^{3/2}/h^3]+\ln[V/N_g]+5/2\} \tag{2-12}$$

式中:m——分子的质量;

R——摩尔气体常量;

V/N_g——标准状态下每个分子的体积。

非线性气体分子的标准转动熵为

$$S^{\ominus}_{rot} = R\{\ln[8\pi^2\sqrt{8\pi^3 I_{x1} I_{x2} I_{x3}}(k_B T)^{3/2}/\sigma_r h^3]+2/3\} \tag{2-13a}$$

式中:I_{x1},I_{x2},I_{x3}——绕主轴的三个转动惯量;

σ_r——转动对称数。

线性气体分子的标准转动熵为

$$S_{rot}(lin) = R\{\ln[8\pi^2 I_{lin}(k_B T)/\sigma h^2]+1\} \tag{2-13b}$$

式中:I_{lin}——线性分子的转动惯量。

分子的标准振动熵为

$$S_{vib} = R\sum_l[X_i/(e^{X_i}-1)-\ln(1-e^{-X_i})] \tag{2-14}$$

这里,对每一种振动模式 ν_i,可用其振动频率 X_i 加以定义,如 $X_i = h\nu_i/(k_B T)$,振动模式的数目对线性和非线性分子分别等于 $3N_i-5$ 和 $3N_i-6$,其中 N_i 为分子中的原子数目。

对表面上的吸附物种和活化络合物,它们的平动和转动模式可用和表面上无效平动以及无效转动模式相应的振动模式取代。据此,吸附分子的熵可由以 $3N_i$ 振动模式为根据的 S_{vib} 给出。这些无效模式的频率可以从适宜的稳态吸附物种或活化络合物的实验振动光谱和(或)量子化学计算估算出来。

对物种限定可在表面上移动的情况下,可以近似把它当成气体物种,即保持完全转动和振动模式的双维气体。这样,在表面上可移动的两个自由度的熵贡献等于

$$S^{\ominus}_{trans,2D} = R\{\ln[(2\pi mk_B T)/h^2]+\ln[S_A/N_{sat}]+2\} \tag{2-15}$$

这里,S_A/N_{sat} 为在标准状态下被单个吸附分子占有的面积,一般地,可假定标准状态是单分子覆盖的。因此,S_A/N_{sat} 等于活性位表面浓度 c_{site} 的倒数。为了选择这样的标准状态,吸附物种 i 的活度就等于表面覆盖度的分数 θ_i。

现在就来利用过渡态理论估算一个吸附过程的速率常数。根据过渡态理论,物种 A 的吸附可用方程式:$A + * \xrightleftharpoons{K^{\neq}} A^{\neq *} \xrightarrow{k_A} A^*$ 表示。表面活化络合物和气体反应物之间的准平衡可由方程

$$K^{\neq} = \frac{\theta_{A^{\neq}}}{a_A\theta_*} \tag{2-16}$$

给出。

单位面积上的吸附速率 r_A 等于活化络合物的表面浓度，这将导致式(2－17)

$$r_A = \frac{c_{site} k_B T}{h} \exp(\Delta S^{\ominus\neq}/k_B) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\ominus\neq}}{k_B T}\right) a_A \theta_* \qquad (2-17)$$

如果假设活化络合物在表面上是可移动的，同时它的转动和振动模式和气相物种 A 的相同。这种吸附作用的标准熵变将为

$$\Delta S^{\ominus\neq} = S^{\ominus}_{trans,2D} - S^{\ominus}_{trans,3D} \qquad (2-18)$$

把前面对平动熵的表示式(2－12)和式(2－18)代入，即可得

$$\Delta S^{\ominus\neq} = R\{\ln[(h/k_B T)/(2\pi m k_B T)^{1/2}][S_A/N_{sat}]p^{\ominus} - 1/2\} \qquad (2-19)$$

在以上方程中，利用了理想气体定律：$N_g/V = p^{\ominus}/k_B T$，其中 $p^{\ominus}$ 为标准状态下的压力(即 1 atm)，这样，吸附速率即可写成

$$r_A = (c_{site} k_B T/h)[(h/k_B T)/(2\pi m k_B T)^{1/2}](S_A p^{\ominus}/N_{sat})$$

$$\times \exp(-\frac{1}{2}) \exp(-\Delta H^{\ominus\neq}/k_B T) a_A \theta_* \qquad (2-20)$$

注意到 $c_{site} = (N_{sat}/S_A)$ 和 $a_A = p_A/p^{\ominus}$，即可获得如下的 r_A 的表示式

$$r_A = [p_A/(2\pi m k_B T)^{1/2}] \exp[-(\Delta H^{\ominus\neq} + k_B T/2)/k_B T] \theta_* \qquad (2-21)$$

对有 n 个平动自由度的物种，它的平动能将等于 $nk_B T/2$。这是因为活化络合物只有两个平动自由度，而气体 A 则有 3 个，所以可写成

$$\Delta H^{\ominus\neq} + k_B T/2 = \Delta E^{\ominus\neq}(TK) \qquad (2-22)$$

这里，$\Delta E^{\ominus\neq}(T=0)$ 是 $\Delta E^{\ominus\neq}$ 在 T＝K 时的估定值，这将对 r_A 导出最后的结果

$$r_A = p_A/(2\pi m k_B T) \exp[-\Delta E^{\ominus\neq}(T = K)/k_B T] \theta_* \qquad (2-23)$$

考虑到对物种移动的另一个常用的限制是由下列假定提出来的：那就是活化络合物在表面上是不动的。同时它和气相保持了一部分转动和振动。据此，可以定义气体分子的局域熵 S_{loc}

$$S_{loc} = S_{rot} + S_{vib} = S^{\ominus}_{tot} - S^{\ominus}_{trans,3D} \qquad (2-24)$$

这样，吸附过程的活化熵变将为

$$\Delta S^{\ominus\neq} = F_{loc} S_{loc} - (S^{\ominus}_{trans,3D} + S_{loc}) = (F_{loc} - 1) S_{loc} - S^{\ominus}_{trans,3D} \qquad (2-25)$$

式中：F_{loc}——活化络合物保留的部分局域熵。

2. 碰撞理论

碰撞理论能用单位时间内气相分子和单位表面的碰撞次数来定义吸附过程的速率常数 F_i''

$$F_i'' = p_I / \sqrt{2\pi m_A k_B T} \qquad (2-26)$$

而单位表面的吸附速率 r_A 则被定义为 F_i'' 乘以黏着系数 s，而后者则为可导致与表面吸附的概率

$$r_A = F_i'' s \qquad (2-27)$$

黏着系数取决于表面覆盖度的分率 θ 和温度。例如，s 可以表示成洁净表面上

的值 $S^{\ominus}(T)$(在某些情况下为温度的函数)和表面覆盖度函数 $f(\theta)$的乘积。这样，吸附速率的表示式就变成为

$$r_A = F_i'' S^{\ominus}(T) f(\theta) = p_i S^{\ominus}(T) f(\theta) / \sqrt{2\pi m_A k_B T} \tag{2-28}$$

对相应的速率常数的表示式成为

$$k_A = S^{\ominus}(T) / \sqrt{2\pi m_A k_B T} \tag{2-29}$$

取 $S^{\ominus}(T)$的值等于1,就可以给出速率常数的上限值,以及对吸附的指数前因子。

从碰撞理论以 $S^{\ominus}(T)=1$ 时获得的吸附速率表示式,和从过渡态理论对移动中的活化络合物于 $\Delta E^{\ominus\neq}(T=0)$时求得的完全一致。

3. 热力学上的相容性

一个基元步骤的正向和反向速率常数的活化焓以及活化熵值由两个热力学关系所制约

$$\Delta H_{-i}^{\ominus\neq} = \Delta H_{+i}^{\ominus\neq} - \Delta H_i^{\ominus}; \quad \Delta S_{-i}^{\ominus\neq} = \Delta S_{+i}^{\ominus\neq} - \Delta S_i^{\ominus} \tag{2-30}$$

式中:$\Delta H_i^{\ominus}$,$\Delta S_i^{\ominus}$——步骤 i 的标准焓和熵的变化。

依此,反应网络中基元步骤 i 的正向($+i$)和反向($-i$)的速率常数需要满足下列微观可逆性关系

$$K_{i,\mathrm{eq}} = k_{+i} / k_{-i} = \exp(\Delta S_i^{\ominus} / k_B) \exp(-\Delta H_i^{\ominus} / k_B T) \tag{2-31}$$

式中:$K_{i,\mathrm{eq}}$——步骤 i 的平衡常数。

因为值 $\Delta H_i^{\ominus}$ 和 $\Delta S_i^{\ominus}$ 比正向($+i$)和反向($-i$)的活化熵和活化焓的值容易估算出来,这就常常需要把步骤 i 的动力学参数用 $K_{i,\mathrm{eq}}$ 来表示,然后再选择 k_{+i} 或 k_{-i}。

在一个可使反应物转化成产物的总包化学计量反应的反应网络中,基元步骤的任意线性组合就可以给出热力学上的相容性关系。特别是,当 ν_i 是可以导致总包化学计量反应的步骤 i 线性组合的化学计量系数时,那么,这些步骤的 $\Delta H_i^{\ominus}$ 和 $\Delta S_i^{\ominus}$ 值就和下列方程有关

$$\sum_i \nu_i \Delta H_i^{\ominus} = \Delta H_{\mathrm{tot}}^{\ominus}; \quad \sum_i \nu_i \Delta S_i^{\ominus} = \Delta S_{\mathrm{tot}}^{\ominus} \tag{2-32}$$

式中:脚注 tot——总包化学计量反应。

可供选择的热力学上的相容性,另外还有一种说法,即把它写成步骤 i 的平衡常数的形式

$$\prod_i K_{i,\mathrm{eq}}^{\nu_i} = \prod_i (k_{+i} / k_{-i})^{\nu_i} = K_{\mathrm{tot}} \tag{2-33}$$

式中:K_{tot}——总包化学计量反应的平衡常数。

可选择的还有步骤 i 的正向和反向的活化焓和活化熵,它们有如下的关系

$$\sum_i \nu_i (\Delta H_{+i}^{\ominus\neq}) - \sum_i \nu_i (\Delta H_{-i}^{\ominus\neq}) = \Delta H_{\mathrm{tot}}^{\ominus}$$

$$\sum_i \nu_i (\Delta S_{+i}^{\ominus\neq}) - \sum_i \nu_i (\Delta S_{-i}^{\ominus\neq}) = \Delta S_{\mathrm{tot}}^{\ominus} \tag{2-34}$$

因为反应物和产物的热力学性质是已知的,这对确定的动力学模式是否和这些性质相容十分重要。依据模式是怎样参数化的(例如,依据 k_{+i} 和 $K_{i,eq}$;依据 k_{-i} 和 $K_{i,eq}$;或者依据 $k_{\pm i}$),上述每个热力学上的相容性方程,必须在对基元步骤作线性组合时,能够导出总包化学计量反应。

4. 动力学参数的意义

为了评估反应网络中不同步骤在动力学上的重要性,先简单地列举出几个原则,并对这些原则指出是怎样导致众所周知的限制的情况的。例如,动力学参数,一般地说,在反应条件下成准平衡的步骤并非是动力学上重要的;还有,在前面不可逆步骤中生成中间化合物的步骤的速率常数也是典型不重要的。通常,在描述反应网络之前,需要确定数目最多的动力学参数,然后才能指出这些参数怎样在反应网络中用过渡态的准平衡表达出来。另外,对在催化剂表面上成为最丰的物种,也就是说,对占有表面活性位的每个物种,还都要有一个附加的动力学参数。这里可以指出,一个基元步骤的正向和反向速率常数的无向量敏感度(dimensionless sensitivity)和该步骤的可逆性有关。反应网络中所有步骤的正向和反向速率常数的无向量敏感度相加起来应等于1。这一敏感度的守恒性表明,必须把一直使用的"速率控制步骤"这一概念产生的混乱,用反应网络中表示为"最敏感步骤"这一概念来消除。下面,将以过渡态动力学模型为例,通过对反应网络中各反应步骤的参数化,研究各类参数在总包反应中的意义和作用。

反应由A到D($A \longrightarrow D$),考虑如下的三步骤的反应网络

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B;\quad B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C;\quad C \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} D \tag{2-35}$$

这里,物种B和C是反应中间化合物,k_{+i} 和 k_{-i} 为步骤 i 的正向和反向的速率常数。在稳态时,三个步骤的总包反应速率是相同的,可以用式(2-36)记下总包反应的总包速率

$$r = [k_1 k_2 k_3 a_A (1 - a_D / K_{eq} a_A)]/(k_2 k_3 + k_{-1} k_3 + k_{-1} k_{-2}) \tag{2-36}$$

式中:a_i——物种 i 的活度(对理想气气体等于物种 i 的分压);

K_{eq}——总包反应的平衡常数,

$$K_{eq} = k_1 k_2 k_3 / k_{-1} k_{-2} k_{-3} \tag{2-37}$$

速率表示式(2-36)还可按集总动力学参数(lumped kinetic parameter)K_{TS1}、K_{TS2} 和 K_{TS3} 重新排列成

$$r = [K_{TS1} K_{TS2} K_{TS3} (1 - a_D / K_{eq} a_A)]/(K_{TS1} K_{TS2} + K_{TS1} K_{TS3} + K_{TS2} K_{TS3}) \tag{2-38}$$

这些集总动力学参数是按照如下的关系定义的

$$K_{TS1} = k_1;\quad K_{TS2} = k_1 k_2 / k_{-1} = K_{1,eq} k_2;\quad K_{TS3} = k_1 k_2 k_3 / k_{-1} k_{-2} = K_{1,eq} K_{2,eq} k_3 \tag{2-39}$$

式中：$K_{i,eq}$——步骤 i 的平衡常数（$K_{i,eq}=k_i/k_{-i}$）。

速率常数 k_i 常常能按照过渡态理论近似地表示成

$$k_i = \nu^{\neq} \ K_i^{\neq} = \nu^{\neq} \ (\Delta S_i^{\ominus\neq}/R - \Delta H_i^{\ominus\neq}/RT) \tag{2-40}$$

式中：$\nu^{\neq}$——频率因子（等于 $k_B T/h$，也可能包含活化络合物的一个活度系数）；

$K_i^{\neq}$——步骤 i 的反应物生成活化络化物的准平衡常数；

$\Delta S_i^{\ominus\neq}$，$\Delta H_i^{\ominus\neq}$——相应的标准熵变和焓变。

这样，K_{TS_i} 的表示式可写成如下的形式

$$K_{TS1} = \nu^{\neq} \ K_1^{\neq}; \quad K_{TS2} = \nu^{\neq} \ K_{1,eq} K_2^{\neq}; \quad K_{TS3} = \nu^{\neq} \ K_{1,eq} K_{2,eq} K_3^{\neq} \tag{2-41}$$

平衡常数的这些乘积表示，动力学参数 K_{TS_i} 和通过下述总包反应、由反应物 A 形成下列三个过渡态 TS_i 之一时的准平衡常数有关

$$A \rightleftharpoons TS_1; \quad A \rightleftharpoons TS_2; \quad A \rightleftharpoons TS_3$$

由此可见，这里获得的重要结论是：总包反应的净速率可以用动力学参数 K_{TS} 来表示，而后者仅和反应中反应物（还有可能和产物）有关的基元步骤的过渡态的性质有关。也就是说，总包反应的净速率并不依赖于稳定的反应中间化合物 B 和 C 的性质（参见本书第十章第三节的 2）。

第三节　表面反应动态学

一、引言

本节试图在本章涉及的有限普适规则或概念的范围内，探讨表面反应的动态学，以求把许多实验数据系统化。换句话说，就是打算回答“应该怎样理解表面的反应性”问题。如前所述，这个问题来自两个方面：一方面是宏观动力学的观点（热平衡速率系数）；另一方面是微观现象观点（能量交换和调节的动态学以及基元表面反应速率常数）。具体的安排如下：在本节二中，将把表面反应，如化学吸附或者双分子催化反应分为两类，分别定义为“直接的（direct）”和“俘获传输的（trapping-mediated）”。直觉地看，可以肯定后一种是经常在实验中观察到的。在本节三中，将列举一些可以支持俘获传输反应胜过直接反应这一观点的过渡态理论的基本结果，同时对直接反应在什么时候有可能变成重要的作些解释。在本节四中，为了全面评估“俘获传输”表面反应的意义和机理，将讨论“俘获”这个概念，这是十分必要的。此外，还将以 N_2 在 W(100)表面上解离化学吸附为例，详细讨论其起始速率；对俘获传输反应，推导出定量的速率参数，指出包含这种体系的工业催化剂的表面化学主要受“俘获传输”反应通道所控制的同时，还将给出直接反应通道什么时候变为重要的数据，后者还包含氮的移动能分子束。最后再给前几部分给予简要概括。

二、直接的和俘获传输的表面反应

直接的反应通常被定义为，表面和气相标准地于 10^{-12} s 范围内发生单一碰撞

的反应。这类反应中的两个例子是①直接解离的化学吸附：$A_2(g) \longrightarrow 2A(a)$和②按所谓的 Eley-Rideal 反应机理进行的表面反应：$A(a)+AB(g) \longrightarrow A_2B(g)$[其中，(a)表示吸附物种，(g)表示气相物种，以后(a)将被(p)及(c)所取代，而(p)及(c)则分别表示物理吸附物种和化学吸附物种]。在这一类反应中，最有关的温度是气相反应物的温度，由于这里反应物并未被表面所俘获，因而对表面的温度也就没有起到调节的作用。

另一种则是十分不同的反应类型，属于“俘获传输”的表面反应。在这一情况下，反应中有一个“真正”(键合)的、常常被称为“前体”的中间化合物。前体的寿命和垂直于表面的俘获分子的振动周期相比常常是足够长的，以致可以和表面进行热量交换。尽管基元反应速率系数是表面温度的函数，而测定的反应速率则可能是气相和表面二者的函数，这是因为进入前体状态的俘获概率是一个动态效率，主要是气相温度的函数。

最一般的俘获传输解离化学吸附的情况可以记成

$$A_2(g) \Longrightarrow A_2(p) \Longrightarrow A_2(c) \longrightarrow 2A(c)$$

其中，物理吸附的分子 $A_2(p)$就是化学吸附分子 $A_2(c)$的前体，而后者又是解离吸附反应产物 A(c)的前体。

描述这一反应的位能面投影示于图 2-11 中，在图 2-11(a)中给出了沿反应坐标 ρ 的位能，与物理吸附分子 $A_2(p)$相当的位能最小，而以分子状态吸附的 $A_2(c)$以及解离的 A(c)的位能则显示得很明确。它们的两个能垒位于“真空零”能量之下(气相中的 A_2 分子远离表面，且处于静止状态)，并且通过分别以+和≠表示的过渡态联结在一起。图 2-11(a)中对应于解离化学吸附最低值左侧的位能有两个支叉：一个用⊥表示；另一个用∥表示。与⊥相当的分叉表示垂直移向表面的，但由于 Pauli 原理而被排斥了；和∥相当的分叉，则表示在单个晶面上呈周期地沿表面平行移动的。显示位能面重要特点的等高线绘于图 2-11(b)中。分子内 A-A 空间被绘在纵坐标上，而表面和分子 A_2 质量中心的空间则被绘在横坐标上。注意一下这里 3 个最小的位能和 2 个能垒(过渡态)，如图 2-11(a)一维表示的那样，用相同的方法标出。最后的解离化学吸附态则标准地相当于被表面上一个晶格常数分开的 2 个吸附原子(adatom)A。因为和许多分子的键长相比有一个较大和分隔，所以一般地说，期望后一个能垒是解离化学吸附的。也就是说，正如图 2-11(b)等高线绘出的那样，≠所表示的是进入反应通道出口的能垒。

从图 2-11 可以推导出“俘获传输”的解离化学吸附，除非在不常见的情况下，总是直接的解离吸附较为可能。为了使分子 A_2 能按直接的方式解离化学吸附，就必须要有足够的动能，从位能表面的排斥部分非弹性地散射；或者，沿反应坐标重新导入足够的能量(在这种情况下，为 A-A 分子内的伸展模式)使之发生反应。注意到在这样的散射过程中，别的非弹性通道是耗散的，也就是说不能导致反应的。这些耗散的通道，包括固体中的声子-空穴对的激活，以及 A_2 分子中其他分

子间的能量交换，例如，和表面平行的转动自由度和移动自由度。因此，对这样直接的解离化学吸附体系，实验上可以观察到相当大的表观活化能垒。然而，对俘获传输那样的解离化学吸附就完全没有相对于真空零位能的能垒。

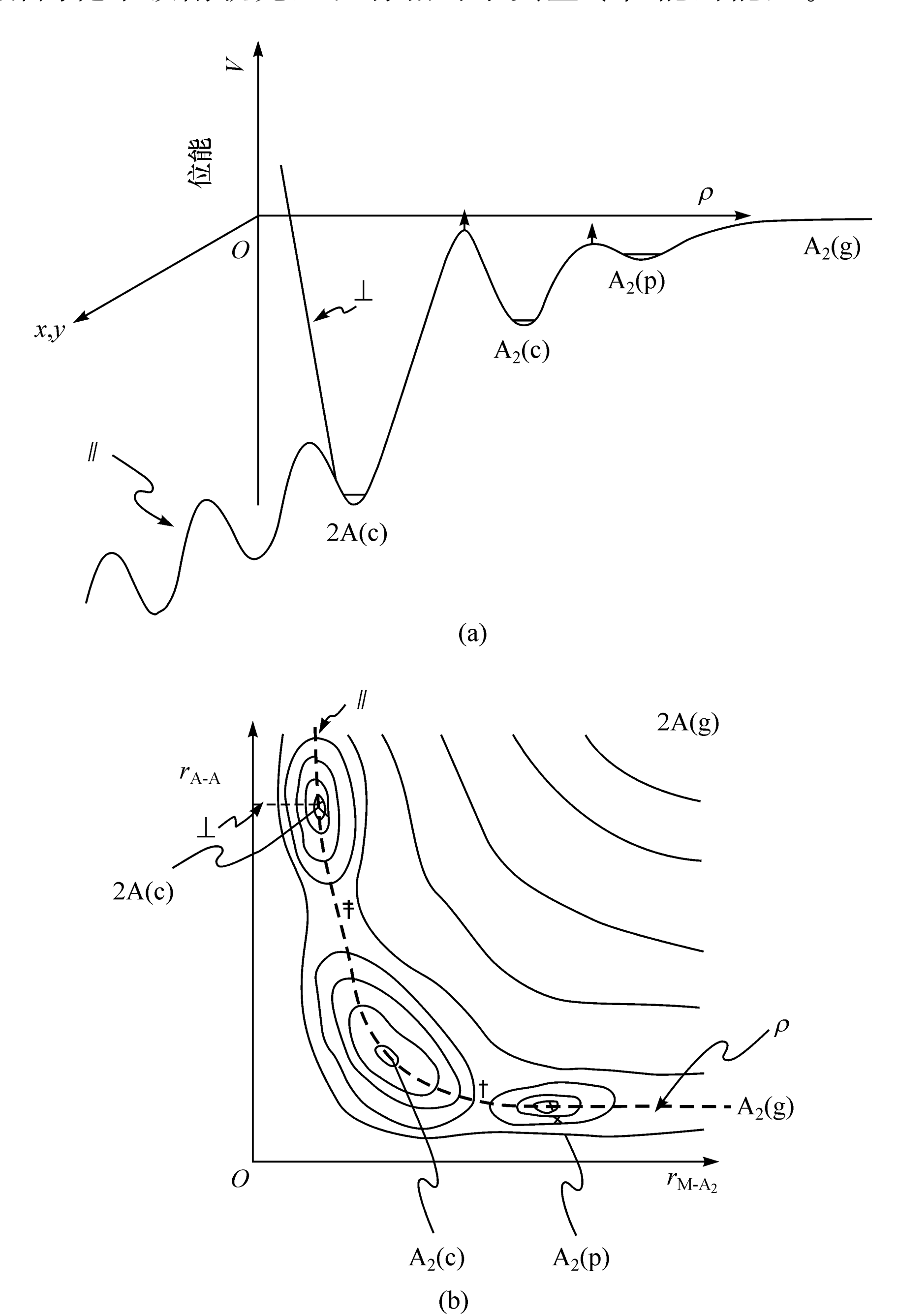


图 2－11　假设的表面反应：$A_2(g) \rightleftharpoons A_2(p) \rightleftharpoons A_2(c) \longrightarrow 2A(c)$，沿反应坐标 ρ 的一维位能图(a)；反应以等高线形式表示的位能面(b)

注：图中反应坐标 ρ 以虚线表示；符号：⊥，// 分别表示解离物种 A(c)垂直和平行于表面的移动；†，≠ 分别表示过渡态

前面谈及的另一个直接反应的例子是按 Eley-Rideal(E-R)机理进行的反应，这是和按 Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理进行的反应相对立的。后者包含两个吸附物种之间的一个反应，显然属于“俘获传输反应”所定义的范畴。这也可以说成：在描述大多数表面反应时，L-H 反应机理是更加正确的途径。当然，这也可

以换成另一种说法，即“俘获传输反应”常常比“直接的反应”更加重要。在下一部分中，将列举一些简单的理论上的论述，把这一结论置于确切的基础之上。

三、表面反应速率的过渡态理论

按 L-H 以及 E-R 机理进行的表面反应的速率，可以在过渡态理论的基元、平衡态统计力学处理的范围内公式化。这就有可能对这两种相对重要的机理：即俘获传输或 L-H 反应的机理以及直接或 E-R 反应的机理之间作出定量的评估。

1. L-H 反应机理

考虑下面服从于 L-H 机理的表面反应

$$\text{S-A} + \text{S-BA} \rightleftharpoons [\text{S-A}\cdots\text{AB}\cdots\text{S}]^{\neq} \longrightarrow 2\text{S} + \text{A}_2\text{B(g)}$$

式中：S——表面的结合部位。

这种活化和(假定)放热反应的沿坐标 ρ 的一维位能图示于图 2-12 中，反应速率恰好是反应物穿越(不可逆的)位能面鞍点处(图 2-12 中的能垒)隔离反应物和产物的假设表面时的速率[通常用流(flux)来表示]，因此，将获得

$$R^{\text{L-H}} = c_{\text{ABA}}^{\neq}/\text{d}\rho\int_0^{\infty}\rho' f(\rho')\text{d}\rho' = c_{\text{ABA}}^{\neq}/\text{d}\rho\langle\rho'\rangle \qquad (2-42)$$

式中：$c_{\text{ABA}}^{\neq}$——位能面上过渡态处活化络合物的二维浓度；

$\text{d}\rho$——过渡态处沿反应坐标的微分长度；

ρ'——反应物种沿反应坐标的质量速率 $\text{d}\rho/\text{d}t$ 中心；

$\langle\rho'\rangle$——归一化的速度分布函数。

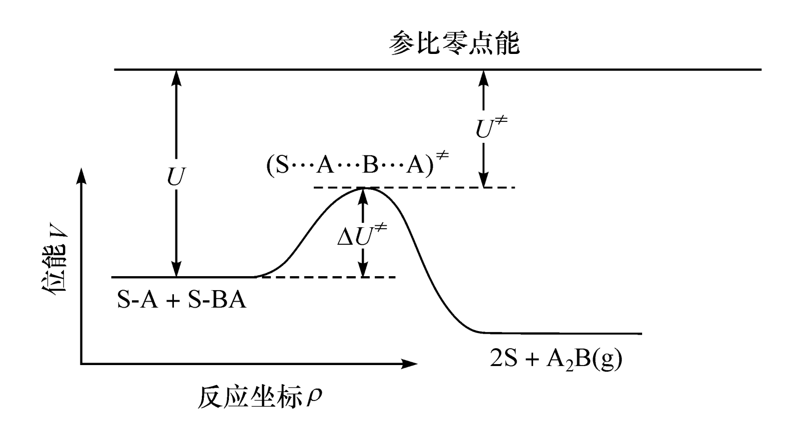


图 2-12 假设的 L-H 反应 $\text{S-A}+\text{S-BA}\rightleftharpoons[\text{S}\cdots\text{A}\cdots\text{B}\cdots\text{A}\cdots\text{S}]^{\neq}\longrightarrow 2\text{S}+\text{A}_2\text{B(g)}$ 沿反应坐标 ρ 的一维位能图

S 表示表面的结合部位

活化络合物的浓度 $c_{\text{ABA}}^{\neq}$ 可以从反应方程所假定的平衡反应，通过这个反应的平衡系数，即

$$K(T) = (c_{\text{ABA}}^{\neq}/c_{\text{A}}c_{\text{BA}})(1/\beta) = (q_{\text{ABA}}^{\neq})'q_{\rho}^{\neq}/q_{\text{A}}q_{\text{BA}} \qquad (2-43)$$

算出。

式中：c_A，c_{BA}——反应物的两维浓度；

β——表面上一个吸附位的面积；

q——单个颗粒的正则系综配分函数；

$q_\rho^{\neq}$——ABA 络合物沿反应坐标的单个平移自由度；

$(q_{ABA}^{\neq})'$——沿反应坐标的一个自由度 $q_\rho^{\neq}$ 已自该配分函数中移出，即在 $(q_{ABA}^{\neq})'$中只有 $3n-1$ 个自由度(而不是 $3n$ 个)。这里，n 为活化络合物中的原子数目，在本例中，假定 A 和 B 均为原子，那么，在 $(q_{ABA}^{\neq})'$中就有 8 个自由度。在$(q_\rho^{\neq})$中的自由度，一般地，可以这样想像：$ABA^{\neq}$ 络合物垂直于表面的无效移动自由度，就像通常吸附图中给出的那样，和表面相键合。

把式(2-43)写成

$$c_{ABA}^{\neq}=[(q_{ABA}^{\neq})'(q_\rho^{\neq})/(q_A q_{AB})]c_A c_{AB}\beta \tag{2-44}$$

并将其代入式(2-42)，可得到速率方程

$$R^{L\text{-}H}=(c_A c_{BA}/d\rho)[(q_{ABA}^{\neq})'(q_\rho^{\neq})/q_A q_{BA}]\langle\rho'\rangle\beta \tag{2-45}$$

为了算出$\langle\rho'\rangle$，可以取正常归一化的 Maxwell-Boltzmann 分布函数的平均值，这样，式(2-45)的速率表示式就变成

$$R^{L\text{-}H}=c_A c_{BA}/d\rho[(q_{ABA}^{\neq})'(q_\rho^{\neq})/q_A q_{BA}](K_B T_s/2\pi M)^{1/2}\beta \tag{2-46}$$

为了计算 $q_\rho^{\neq}$，对沿 ρ 的一维位移，利用经典的相积分，可给出

$$q_\rho^{\neq}=[(2\pi M K_B T_s)/h^2]^{1/2}d\rho\equiv d\rho/\Lambda \tag{2-47}$$

式中：Λ——一个有效的 Broglie 波长。

将式(2-47)代入式(2-46)，可把反应速率写成

$$R^{L\text{-}H}=K_B T_s/h[(q_{ABA}^{\neq})'/q_A q_{BA}]\beta c_A c_{BA} \tag{2-48}$$

常常重要的是，如果反应物占有特殊的部位，那么，这样的定域就暗示着式(2-48)中的每个配分函数都是一个振动配分函数，后者为

$$(q_{ABA}^{\neq})'=\left(\prod_{i=1}^{8}q_{v,ABA,i}^{\neq}\right)e^{-U^{\neq}/K_B T_s} \tag{2-49}$$

和

$$q_A q_{BA}=\left(\prod_{j=1}^{3}q_{v,A,j}\right)\left(\prod_{k=1}^{6}q_{v,BA,k}\right)e^{-U/K_B T_s} \tag{2-50}$$

这里已经假定，振动自由度是可分离的，同时，电子基态是非简并的，由电子配分函数所修饰的“Boltzmann 因子”包含有图 2-12 中所定义的 $U^{\neq}$ 和 U。在谐振近似的范围内，各个振动配分函数可由

$$q_{v,i}=(e^{-h\nu_i/2K_B T_s})/(1-e^{-h\nu_i/K_B T_s}) \tag{2-51}$$

给出，可如下定义一个新的振动配分函数 $\hat{q}_{v,i}$

$$\hat{q}_{v,i}=(1-e^{-h\nu_i/K_B T_s})^{-1} \tag{2-52}$$

同时，这里在 Boltzmann 因子中还包含别的零点能分布，即

$$U_0^{\neq} = U^{\neq} + h/2\sum_{i=1}^{8} \nu_i^{\neq} \tag{2-53}$$

$$U_0 = U + h/2\sum_{j=1}^{3} \nu_j + h/2\sum_{k=1}^{6} \nu_k \tag{2-54}$$

把式(2－49)～式(2－54)结合入式(2－48)，可得

$$R^{\text{L-H}} = K_B T_s / h\left[\left(\prod_{i=1}^{8} \hat{q}^{\neq}_{v,\text{ABA},i}\right)/\left(\prod_{j=1}^{3} \hat{q}_{v,\text{A},j}\right)\left(\prod_{k=1}^{6} \hat{q}_{v,\text{BA},k}\right)\right]\beta e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T_s} c_A c_{BA} \tag{2-55}$$

这里，$\Delta U^{\neq} = U^{\neq} - U > 0$，为了完整起见，式(2－55)右侧还必须乘上所谓的过渡态理论的动态校正因子$\langle\kappa\rangle$[59]，后者是在考虑了产物分子重新穿越能垒的可能性时附加的值。这样一来，就可以把反应速率(重新以流为单位)以 L-H 反应速率系数的形式写出来

$$R^{\text{L-H}} = k^{\text{L-H}} c_A c_{BA} \tag{2-56}$$

其中

$$k^{\text{L-H}} = k^{0(\text{L-H})} e^{-\Delta U^{\neq}/K_B T_s} \tag{2-57}$$

为了感悟反应速率系数的指数前因子大小的“物理感觉”，可以假设 $T_s = 400$ K，$\beta = 6.7\times10^{-16}$ cm^2 (1.5×10^{15} cm^{-2}的一个部位的浓度)以及振动配分函数(还包括被抽走的零点能)的比近似地等于 1，在这样的情况下，可得到

$$k^{\ominus(\text{L-H})} \approx 5.6\times10^{-3}\langle\kappa\rangle\ \text{cm}^2/\text{s} \tag{2-58}$$

同时，$\langle\kappa\rangle < 1$。因此，可以期望，指数前因子的正常值约为 10^{-3} cm^2/s。当由实验求得的指数前因子的值非正常时，常常可以用各种特设的有关反应产物以及过渡态的定域化或非定域化的假设使其合理化。事实上，大多数由实验观察到的非正常的指数前因子，可能完全并不是非正常的，而往往是分析数据时的一个技术上的后果，这个问题的缘由，已在众所周知的称之为补偿效应(compensation effect)中展现。后者近年来还以表面构象依赖于温度分布的形式做了解释[60,61]。

2. E-R 反应机理

现在来推导 E-R 反应速率的表示式，以便与 L-H 反应速率的推导结果，即式(2－56)和式(2－57)进行比较。这里还可能对不同条件下的相对贡献做出评估。E-R 反应机理类似于 L-H 反应机理给出的反应可记成

$$\text{S-A} + \text{BA(g)} \Longrightarrow (\text{S}\cdots\text{A}\cdots\text{B}\cdots\text{A})^{\neq} \longrightarrow \text{S} + \text{A}_2\text{B(g)}$$

重新提出这是一个直接的反应是因为 BA 并未直接在表面上吸附，这样的 E-R 反应可以被定义为(如前以流为单位)

$$R^{\text{E-R}} = k^{\text{E-R}}(\theta_A/\beta)c_{BA}(g) \tag{2-59}$$

式中：θ_A/β——A 在表面部位上覆盖的表面分率(覆盖度)，是 A 的一维浓度；

$c_{BA}(g)$——BA 的三维(气相)密度；

k^{E-R}——E-R 反应的速率系数(以体积除以时间为单位),后者可记成

$$k^{E-R} = k^{\ominus E-R} e^{-\Delta U^{\neq\ominus}/K_B T_g} \tag{2-60}$$

式中:T_g——气相温度。

因为何者是适宜的温度(T_s,T_g 或者在非等温体系中,二者之间的哪一种中间化合物)可以用来和活性配合物的配分函数相关联,并不十分清楚。所以,以后在估算 E-R 反应速率的指数前因子时将假定 $T_s = T_g \equiv T_0$,但是,对这样的直接的化学反应,在 Boltzmann 因子中将采用 T_g,尽管这显然是近似的。

下面将引入反应的概率 $P_r(\theta_A)$,后者则是 A 在表面上覆盖分率的函数。这样

$$R^{E-R} = P_r(\theta_A) F_{BA} = P_r(\theta_A)[p_{BA}/(2\pi M_{BA} K_B T)^{1/2}] \tag{2-61}$$

式中:F_{BA}——BA 向表面的冲击流。

假定 BA 为一理想气体,将式(2-59)和式(2-60)两个反应的表示式等同,就可以把 E-R 反应的速率系数写成

$$k^{E-R} = [P_r(\theta_A)](\beta/\theta_A)[K_B T/hq_{t,BA}] \tag{2-62}$$

式中:β——同前,为反应物 A 吸附位的面积;

$q_{t,BA}$——BA 分子单个移动自由度的正则系综配分函数

$$q_{t,BA} = 1/\Lambda = (2\pi M_{BA} K_B T)^{1/2}/h \tag{2-63}$$

这个 E-R 反应的速率,也可以写成如下的以流为单位的形式

$$R^{E-R} = (c^{\neq}_{ABC}/d\rho)\langle\rho'\rangle \tag{2-64}$$

这和对 L-H 反应速率写成式(2-42)的方法相同。依照相同的推导,早在式(2-43)~式(2-57)中就可以找到 E-R 反应的速率,可记成

$$R^{E-R} = \langle\kappa\rangle\left(\frac{K_B T}{h}\right)[(q^{\neq}_{ABA})'/q_A q_{BA}](\theta_A/\beta)c_{BA}(g) \tag{2-65}$$

其中,采用的记号和前面应用过的完全相同,包括过渡态理论的动态校正因子⟨κ⟩。

该反应沿反应坐标的一维位能图示于图 2-13 中,注意到把式(2-60)和式(2-66)进行对比,即可得到 E-R 反应的速率系数

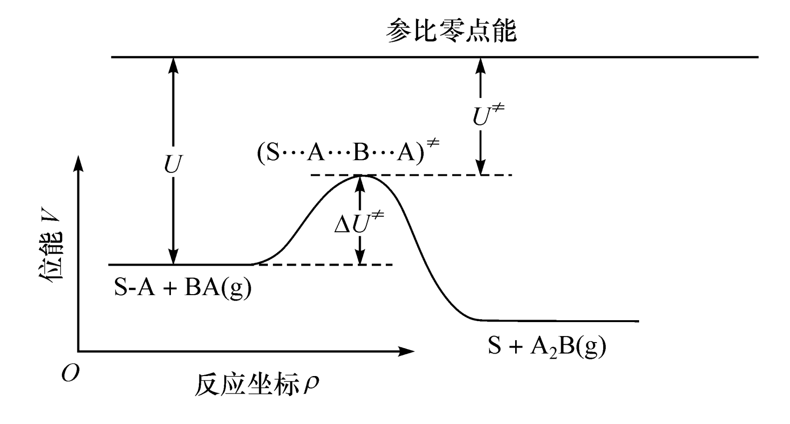


图 2-13 假设的 E-R 反应:S-A+BA(g)⟶[S···A···B···A]$^{\neq}$ ⟶S+A_2B(g)沿反应坐标 ρ 的一维位能图
S 表示表面的结合部位

$$k^{E\text{-}R}=\langle\kappa\rangle(K_B T/h)[(q^{\neq}_{ABA})'/q_A q_{BA}] \tag{2-66}$$

在这种情况下,这里 q_{BA} 是指气相中 BA 分子的单个分子的正则系综配分函数,如果假定 BA 是一种理想气体,那就可用 $q_{BA}/K_B T$ 取代 $c_{BA}(g)$,同时可以从式(2－65)中抽出一个移动自由度,即由式(2－63)给出的一个因子 $q_{t,BA}$,这样一来,式(2－65)即可重新写成

$$R^{E\text{-}R}=\langle\kappa\rangle[(q^{\neq}_{ABA})'/q_A q_{BA}](\theta_A/\beta)F_{BA} \tag{2-67}$$

其中,配分函数上的"$'$"记号,表示已有一个自由度被抽出。

和在以前讨论 L-H 机理时一样,假定反应物 A 以及过渡态都是定域的,这样就可以写成

$$(q^{\neq}_{ABA})'=(\prod_{i=1}^{8} q^{\neq}_{v,ABA,i})e^{-U^{\neq}/k_B T_g} \tag{2-68}$$

和

$$q_A q'_{BA}=(\prod_{j=1}^{3} q_{v,A,j})(q^2_{t,BA}q^2_{r,BA}q_{v,BA})e^{-U/k_B T_g} \tag{2-69}$$

这里,和电子部分的配分函数(Boltzmann 因子)结合在一起的位能示于图 2－13 中。同时,$q^2_{t,BA}$ 为两个转动自由度的配分函数,像以前联系式(2－51)和式(2－54)所作那样,从不同振动配分函数中抽出零点能,那么,E-R 反应的速率即可写成

$$R^{E\text{-}R}=\langle\kappa\rangle[(\prod_{i=1}^{8}\hat{q}^{\neq}_{v,ABA,i})/(\prod_{j=1}^{3}\hat{q}_{v,A,j})(q^2_{t,BA}q^2_{r,BA}\hat{q}_{v,BA})]e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T_g}(\theta_A/\beta)F_{BA} \tag{2-70}$$

其中,$\Delta U_0^{\neq}$ 已在式(2－55)被定义,下标 0 则暗示零点能已包括在这一位能中。

为了获得暗示于式(2－70)中速率系数的指数前因子的"物理感觉",可以同样假设振动配分函数的比为 1,$T=400$ K,$\beta=6.7\times10^{-16}$ cm^2,同时,BA 用 CO 替换,后者暗示 $1/q^2_{t,BA}\approx2.7\times10^{-8}$ cm^2 和 $q^2_{t,BA}\approx150$,根据这些数据,式(2－70)变成

$$R^{E\text{-}R=}=2.7\times10^{-5}\langle\kappa\rangle e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T_g}\theta_A F_{BA} \tag{2-71}$$

值得注意的是,式(2－71)和推导 BA 成定域过渡态化学吸附时的速率所得方程几乎完全一样,只是在右侧多了一个因子 θ_A。显然,这是容易理解的,因为化学吸附反应可在表面上任意非占有部位上发生,而 E-R 反应只能在已为 A 原子吸附的部位上发生。

由式(2－66)给出的 E-R 反应速率系数可以记成

$$k^{E\text{-}R}=\langle\kappa\rangle(K_B T/h)[(\prod_{i=1}^{8}\hat{q}_{v,BAB,i})/(\prod_{j=1}^{3}\hat{q}_{v,A,j})(q^2_{t,BA}q^2_{r,BA}\hat{q}_{v,BA})]e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T_g} \tag{2-72}$$

假如采用前节温度(400 K),$1/q^2_{t,BA}=1.6\times10^{-9}$ cm^2 以及 $q^2_{r,BA}\approx150$ 的假设,即可将振动配分函数抵消,这样,式(2－72)就变为

$$k^{E\text{-}R}=2.5\times10^{-16}\langle\kappa\rangle e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T_g}\ \mathrm{cm^2/s} \tag{2-73}$$

这适用于和物理有关的定域表面反应物和定域(位能面的鞍点)过渡态的情况。包含在式(2-62)中的反应概率可记成

$$P_r(\theta_A)=k^{E\text{-}R}(\theta_A/\beta)(hq_{1,BA}/K_B T) \tag{2-74}$$

同时注意到 P_r 是 θ_A 的函数,而比值 $P_r(\theta_A)/\theta_A$ 就不是 θ_A 的函数了。利用以前已经引入的 $q_{t,BA}$、β 和 T 的假设以及由式(2-73)对 $k^{E\text{-}R}$ 的估算值,可以得到

$$P_r(\theta_A)/\theta_A=2.7\times10^{-5}\langle\kappa\rangle e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T_g} \tag{2-75}$$

这当然也可以从式(2-71)直接写出。如果式(2-75)左侧分母中的 θ_A,按照式(2-71)下方讨论的理由忽略不计(如取1),那么,式(2-75)即可给出 BA 分子化学吸附的起始概率。另外,应用于定域过渡态估算出的这样的大小,对直接的化学吸附来说,并不是恰好真实的。它也可以应用于"俘获传输"的化学吸附(只要把 Boltzmann 因子中气体温度改为表面温度)以及分子和解离两种化学吸附。确实,根据位能曲线在那里穿越参考能(真空零位能),在分子化学吸附或分子吸附的情况下,就是物理吸附和分子化学吸附曲线,而在解离化学吸附时,就有解离吸附曲线。$\Delta U_0^{\neq}$ 可以大于或小于零,而 $e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T}$ 则可以小于或大于1,当 Boltzmann 因子 $e^{-\Delta U_0^{\neq}/K_B T}$ 大于1时,这对气相的零位能来说,就相当于非活化的化学吸附。看来,这时的化学吸附概率[见式(2-79)]将超过1,这当然不会有这样的情况。当由如式(2-75)所表示的公式算得的概率看起来要超过1,然而该值事实上恰好等于1。说明吸附反应是受流控制的。在这样的情况下,包含在推导化学吸附概率中的近似平衡已被简单地破坏了,这正好和 E-R 反应概率式(2-75)的情况相类似。

3. L-H 和 E-R 反应速率的比较

通过式(2-55)和式(2-70)的对比,就可以对 L-H 和 E-R 机理的速率进行定量的比较。注意到 $c=\theta_i/\beta$,同时假定:$T_s=T_g=T$,两种情况下过渡态理论的当量动态校正又都是$\langle\kappa\rangle$,对 E-R 和 L-H 的活化能 $\Delta U_0^{\neq}$ 也都相同,这样,可得

$$R^{E\text{-}R}/R^{L\text{-}H}=(h/K_B T)(F_{BA}/\theta_{BA})\left[\left(\prod_{i=1}^{6}\hat{q}_{v,BA,i}\right)/\left(q_{t,BA}^2\,q_{r,BA}^2\,\hat{q}_{v,BA}\right)\right] \tag{2-76}$$

注意到以前所做的假定都是相同的,即 $T=400$ K,BA 为 CO 分子,包括 $q_{t,BA}^{-2}\approx2.7\times10^{-8}\ \mathrm{cm^2}$ 和 $q_{r,BA}^2\approx150$,如果进一步假定式(2-76)中的振动配分函数大概等于1,这样,以流为单位[$1/(\mathrm{cm^2\cdot s})$]时,即可得

$$R^{E\text{-}R}/R^{L\text{-}H}\approx2.2\times10^{-33}(F_{BA}/\theta_{BA}) \tag{2-77}$$

如果把流的单位换算成$\langle$位$\rangle^{-1}\cdot s^{-1}$,并设 $\beta^{-1}\approx1.5\times10^{15}\ \mathrm{cm^{-2}}$ 为$\langle$位$\rangle$的浓度,这样,以每个$\langle$位$\rangle$上的流为基础,式(2-77)即可写成

$$R^{E\text{-}R}/R^{L\text{-}H}\approx3.2\times10^{-18}(F_{BA}/\theta_{BA}) \tag{2-78}$$

当压力如为 10^{-6} Torr① 时，就和 $F_{BA}=1\langle位\rangle^{-1}\cdot s^{-1}$ 相当。式(2－77)和式(2－78)暗示，直接的 E-R 反应的速率和俘获传输的 H-L 反应的速率相比，常常可以完全忽略不计。事实上，除了很不正常的情况外，L-H 反应的速率远远超过 E-R；但是，这种控制并不像式(2－77)和式(2－78)所暗示的那样值得奇怪。下面来直觉地了解一下，为什么计算所得的比值 R^{E-R}/R^{L-H} 如此之小；而后再仔细地考查一下推导，以决定什么时候 E-R 速率和 L-H 速率相比能够变得重要。

当两个反应物种吸附时，像 Langmuir-Hinshelwood 机理所示出的那样，相互距离很近，可在 $10^{12}\sim10^{13}$ 次的量级上开始作用。可把这种作用试想成非对称原子表面的伸展频率，或者一个吸附分子与表面平行的无效移动频率。那么，在如按 Eley-Rideal 机理的直接反应中，这种"开始的频率"就可以用如在 10^{-6} Torr 压力下，约为 $1\langle位\rangle^{1}\cdot s^{-1}$ 的撞碰流来取代。这样高的压力是需要的，可以用来克服如下的限制，即反应物的吸附作用(或者，甚至凝聚)变得十分重要，并因此有利于 Langmuir-Hinshelwood 机理。以后还将回到这一点上来。确实，情况较之以"起始频率"为根据所暗示的论据还要坏，因为对每一个反应物种来说，在按 Eley-Rideal 机理形成过渡态时都要"损失熵"，熵的损失一般都在如式(2－71)和式(2－75)中的一个前因子 2.7×10^{-5}(而不是 1)中反映出来。这一论证也可以用吸附分子的"有效"或"虚"压来表达。例如，在晶格上饱和覆盖时($\theta=1$)的〈位〉浓度为 $1.5\times10^{15}\ cm^{-2}$，相当于理想气体于 400 K 时约 3000atm 的有效三维压力。

可以把式(2－78)写成另一种形式，如果采取以下近似：即无论是 L-H，还是 E-R 反应，或者有吸附原子 A 存在时，都不能显著干扰 AB 分子的吸附-脱附平衡，另外，假如表面温度足够的高，而 $\theta_{BA}\backsim1$，这是试图决定 E-R 机理什么时候最能和 L-H 机理竞争所需要的条件，这可记成

$$BA(g)\underset{k_{dBA}}{\overset{F_{BA}\xi_{BA}}{\rightleftharpoons}}BA(a)$$

式中：ξ_{BA}——进入化学吸附的 BA 分子的俘获概率；

k_{dBA}——吸附 B_A 的脱附系数。

在准平衡的条件下，物理情况可想像为

$$d\theta_{BA}/dt=F_{BA}\xi_{BA}-k_{dBA}\theta_{BA}\approx0 \tag{2-79}$$

后者表明

$$F_{BA}/\theta_{BA}=k_{dBA}/\xi_{BA} \tag{2-80}$$

对脱附速率系数 k_{dBA} 可写成 Wagner-Polenyi 形式

$$k_{dBA}=k_{dBA}^{\ominus}e^{-E_{dBA}/K_BT_s} \tag{2-81}$$

式中：$k_{dBA}^{\ominus}$——k_{dBA} 的一个标准值，一级脱附速率系数的指数前因子约为 $10^{13}\ s^{-1}$；

E_{dBA}——吸附 BA 分子的脱附活化能；

① Torr 为非法定单位，1 Torr＝$1.333\ 22\times10^{2}$ Pa，下同。

在 Boltzmann 因子中出现的温度为表面温度。

将式(2-80)和式(2-81)代入式(2-78),可得

$$R^{\text{E-R}}/R^{\text{L-H}} = 3.2\times 10^{-5}/(\xi_{BA}\,e^{E_{dBA}/K_B T_s}) \tag{2-82}$$

在式(2-82)的框架内,就可以来探讨什么时候直接的 E-R 反应可以和俘获传输的 L-H 反应相竞争。显然,在外观已非线性的式(2-82)所固有的近似性框架内,从大的 L-H 速率过渡到大的 E-R 速率,将在

$$\xi_{BA}\,e^{E_{dBA}/K_B T_s} \approx 3.2\times 10^{-5} \tag{2-83}$$

处发生。当 E-R 速率的值低于 $\xi_{BA}\,e^{E_{dBA}/K_B T_s}$ 时,就将变得更加显著。

那么,什么时候可以期望 $\xi_{BA}\,e^{E_{dBA}/K_B T_s}$ 足够的小,使 E-R 机理变得重要呢?这个问题的回答是:当 BA 分子与表面的结合相当的弱和表面温度很高(这将使 $e^{E_{dBA}/K_B T_s}$ 变小)。确实,当表面以及特别是气相温度二者都足够高时,ξ_{BA} 会变得很小。已经在许多的实验中观察到,俘获概率随表面温度升高稍有下降,而随气相温度升高则有明显降低[62~67]。因此,暂时可得出这样的结论:很高的气相温度将趋向于强化 E-R 机理。确实,如果能向气相反应物提供很高的移动能,也就是说,使之处于一个窄的移动能分布之下,那么,反应就将服从 E-R 机理。例如,如果选定很低的表面温度,L-H 反应即可忽略不计,而气体"温度"确实又可以大于反应的活化能。尽管这一特定的实验条件可以导致 E-R 机理和 L-H 机理相比有大的相对速率,但得到的直接反应的绝对速率却很低。

考虑这个问题的另一个与之相当的途径是:可以想像反应能垒对吸附反应物的结合能来说相当高,以至于表面温度要达到很高时才允许发生表面反应。吸附反应物对调节表面温度以及更加重要的,在表面上执行甚至一次成功地跃迁来说,也只有太短的寿命。适用这一论据的物理过程的例子,可举甲烷在 Ni(111)晶面上直接的和俘获传输的解离化学吸附[70,71]。在文献[72]中,对式(2-77)、式(2-78)和式(2-82)推导的假定,给出了批评性的评估。从以上论证可以看出,甚至在大多数有利的情况下,直接反应的任何贡献几乎常常可以忽略。不仅如此,在几乎所有的工艺应用中,和俘获传输的通道相比,直接的通道也常常可以忽略不计。

因此,俘获传输的化学吸附,甚至在活化解离化学吸附的情况下,也几乎总是远比直接的化学吸附重要。在两种情况下,速率的公式都将包含指数前因子乘以 Boltzmann 因子。指数前因子在俘获传输的情况下可以很大,但在直接的反应中,由于从反应物至过渡态要失去"熵",而且对直接的反应来说,表观活化能又比较的大。这是因为由图 2-11 可见,在位能面上的能垒几乎总是处于通道的出口处,在这种情况下,直接的(解离)化学吸附仅能在下述情况下,即在移动的热超声分子束的实验中,或者当俘获传输的能垒足够高的情况下出现。这时,越过能垒所需的温度排除了俘获传输的反应物有足够长的寿命。因为所有工业催化过程属于俘获传输的表面反应而不是直接的表面反应,所以在后一部分的讨论中,几乎将集中在俘

获传输的表面反应性的描述和定量化上。

四、俘获传输的表面反应

1．俘获

因为反应物种在表面上的俘获(trapping)是所有俘获传输反应的第一步,因此对有关它的动态现象做出合理而完整的描述是非常重要的。这里之所以把“俘获”作为一种动态现象,是因为它包含着气相原子或分子与气体-表面位能排斥部分之间[参见图2-11(b)]存在着动量和能量交换。可以暂时期望,如果在气体-表面碰撞中交换了足够的能量(动能加位能)时,一个原子或分子就可以被表面所俘获;碰到之后,对惯用的气体分子远离表面并静止时的零位能来说就成为负值。图2-14有助于清晰了解这一讨论。图2-14给出了三维Maxwell-Boltzmann速度分布的气体和作为物理吸附的一维位能之间的相互作用,其中只显示出分子和最可几速率的耗散碰撞,但要注意的是,任何一个有特殊速度(动能)的分子,都能和排斥能垒相碰撞并进行能量交换。

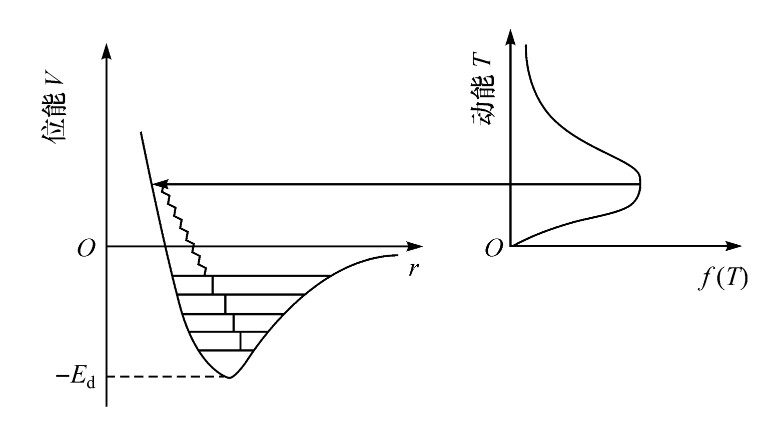


图2-14 说明气相原子或分子[表示成动能 $f(t)$ 的 Maxwell-Boltzmann分布]通过非弹性相互作用,在表面上和表面位能(曲线示于左侧)的排斥部分的俘获机理

在气体-表面碰撞中,有多种耗散(非弹性的)通道。如果进行碰撞的气体颗粒是原子,如稀有气体,那么,“非弹性”就只限于固体,因为稀有气体的电子激发可以认为是不能接受的。在这样的情况下,主要的非弹性通道是声子的激发和形成电子-空穴对,即振动和电子激发。底物的详细本质,如Debye-温度和声子的密度以及电子态,将决定每次碰撞的动态学。如果碰撞的气相颗粒是一个分子,那么,就还有一些附加的耗散通道。在这种情况下,就有分子间的能量转移:把移动能转化为转动能或振动能。因此,最先可以把图2-14的Maxwell-Boltzmann分布中,已失去足够能量并落至零点能之下的那一部分分子定义为热平均俘获概率。

Rettner等[73]利用分子束技术测定了氙在Pt(111)上的俘获概率,他们从3个不同的入射角引入大量动能来测定85 K表面温度下的俘获概率(图2-15)。图

2-15的实验结果说明俘获概率随移动能的增大(气体温度)而强烈降低;另外,值得注意的是,俘获概率剧烈地依赖于入射角,随入射角增大而增大。已经观察到,气相颗粒动量组分的垂直组分常常比平行组分重要得多。因此,增大入射角就会增大俘获概率[64,73~77]。当表面温度作为俘获概率的函数改变时,只有很小的偏离,这是在改变温度(入射动能)时观察到的[64,73]。因此,对俘获概率首先能够想到的仅是气体温度的函数。

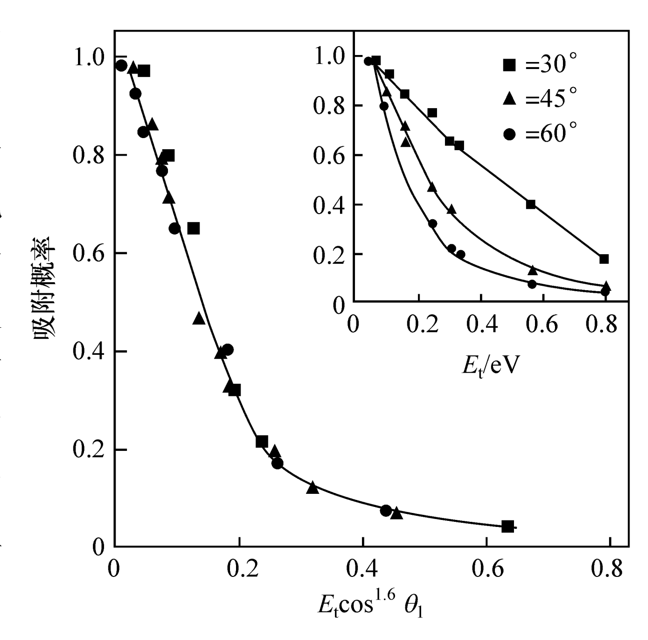


图 2-15 氙在 Pt(111)上以 $E_t\cos^{1.6}\theta_1$(以 eV 计)为函数,于表面温度 85 K 时的俘获概率

1 eV 约等于 96.8 kJ/mol,下同

2. 俘获传输表面反应的例子

反应:$N_2(g) \underset{k_d}{\overset{\varepsilon, F}{\rightleftharpoons}} N_2(p) \xrightarrow{k_r} 2N(c)$在W(100)上沿反应坐标的位能类似于图 2-16 中的实线。如果对分子氮的物理吸附和两个氮原子的化学吸附确实如图 2-16 所示在零点能下经过,这对碰撞氮分子的解离概率就有一个重要的定性后果:那就是,如果表面温度增加,反应概率就该减小。这一说明在考虑氮的解离化学吸附的起始概率,即洁净表面上的反应概率时,即可予以定量。假如表面温度足够的高,物理吸附氮的浓度就将小至可忽略,这样,一个准稳态近似包含着

$$d\theta_p/dt = \xi F - (k_d + k_r)\theta_p \approx 0 \qquad (2-84)$$

式中:θ_p——物理吸附氮分子的表面覆盖度;

ξ——分子氮很好成物理吸附状态的俘获概率;

F——氮的碰撞流[在一个〈位〉上的];

k_d,k_r——分子吸附和反应(解离化学吸附)的速率系数。

从式(2-84)可以发现,准稳态时,表面上物理吸附氮的覆盖度可由式(2-85)给出

$$\theta_p = \xi F/k_d + k_r \qquad (2-85)$$

而反应速率则可由式(2-86)给出:

$$R_r = k_r\theta_p = \xi F(k_r/k_d + k_r) \qquad (2-86)$$

注意到式(2-86)的形式是可以直觉预知的,即反应速率可由反应物的生成速率(ξF)乘以反应的速率系数,后者则由两个通道“反应”的反应和脱附的速率系数加和归一化获得。碰撞氮分子解离吸附的概率可以简单地由反应速率除以上面已定义过的碰撞流,即

$$P_r = R_r/F = \xi k_r/(k_r + k_d) = \xi/(1 + k_d/k_r) \qquad (2-87)$$

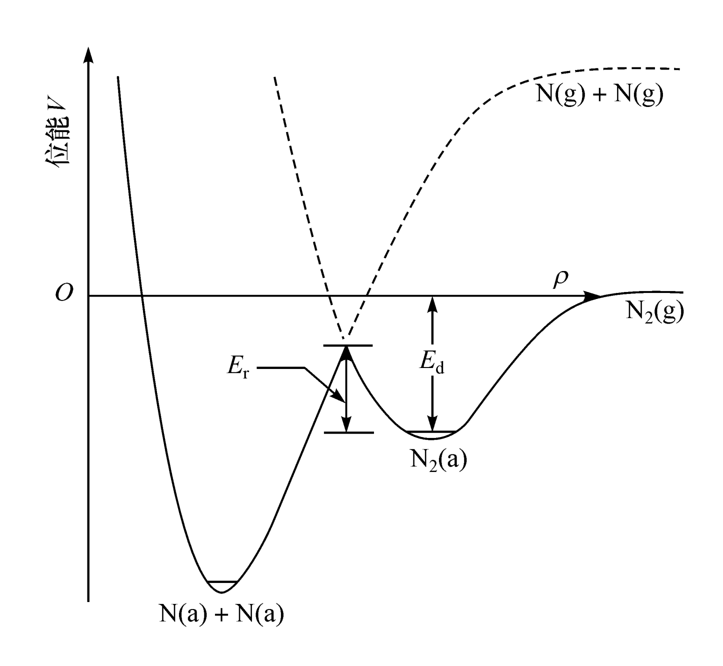


图 2－16　对 N_2 在 W(100)上解离化学吸附时所建议的沿反应坐标 ρ 的一维位能图

式(2－87)的形式证明了以前的论述，即对位能图 2－16，反应概率随表面温度增加而减少。因为两个速率系数都是 Polanyi-Wagner 形式的，也就是

$$k_i = k_i^{\ominus} e^{-E_i/K_B T_s} \tag{2-88}$$

这样，方程(2－87)即可记为

$$P_r = \xi/[1+(k_d/k_r^{\ominus})e^{-(E_d-E_r)/K_B T_s}] \tag{2-89}$$

由于 $E_d > E_r$，在这种情况下，分母中的第二项，当表面温度下降时将连续地变小，这样就会导致一个大的反应概率，故在 $E_d > E_r$ 的情况下，相应反应概率的最大和最小值可由下式给出：

$P_r^{max} \longrightarrow \xi$(受低 T_s 的限制)；　$P_r^{min} \longrightarrow \xi/(1+k_d^{\ominus}/k_r^{\ominus})$(受高 T_s 的限制)

但是，T_s 必须不那么大，不能超过 E_r！

从式(2－87)看起来，反应概率由两个不同部分所组成，一个描述气体-表面碰撞(由 ξ 概括)的"动态"部分，和另一个描述解离化学吸附和脱附反应的表面"动力学"部分(概括成为 k_d/k_r)。N_2 在 W(100)表面上的解离化学吸附就是为了验证式(2－87)时固有的假设以及确定其中所含参数的基本物理意义，即 ξ、$k_d^{\ominus}/k_r^{\ominus}$ 和 $E_d - E_r$ 等已经进行过的研究。下面总结一下所得的结果。

Rettner 等[78] 曾应用与 King 和 Wells[79] 的反射技术类似的方法，以碰撞能——一种表面温度的参数为函数，测定了 N_2 在 W(100)表面上的解离化学吸附的起始概率。表面温度在 300～1000 K 之间和碰撞能高达约 116 kJ/mol(1.2 eV)的范围内测定的这一结果示于图 2－17 中。图 2－17 中第一个值得注意的是有一个最小的 $P_r(E_i)$值，大概在低于 50 kJ/mol(0.5 eV)时，$P_r(E_i)$随 E_i 的增加而减小，然后在高于这个碰撞能时，则随 E_i 的增大而增大。在低的碰撞能值时，解离化学吸附主要由俘获传输机理所控制。从图 2－17 可以看出它(解离化学吸附)是表

面温度的强烈函数。在高碰撞能的情况下,解离化学吸附的概率增大,化学吸附的直接机理在这个区域内占统治地位。当碰撞能足够高时,俘获概率接近于零,只有直接通道的贡献。同时,化学吸附的概率几乎和温度无关。这个范围在图 2－17 中是在碰撞能最大时达到的。确实,在表面温度远远超过 1000 K 时,在任何碰撞能的情况下,俘获传输的化学吸附都很小。所以,这种类型的数据也可以在别的作为碰撞能函数的表面温度下用来判断两种通道(俘获传输的和直接的)的相对重要性。另外,还可以注意到当表面温度增高时,$P_r(E_i)$中的最小值(图 2－17)将向低的碰撞能方面移动。这是因为直接的反应概率并不是表面温度的明显函数,而俘获传输才有随表面温度的增高而降低的关系。

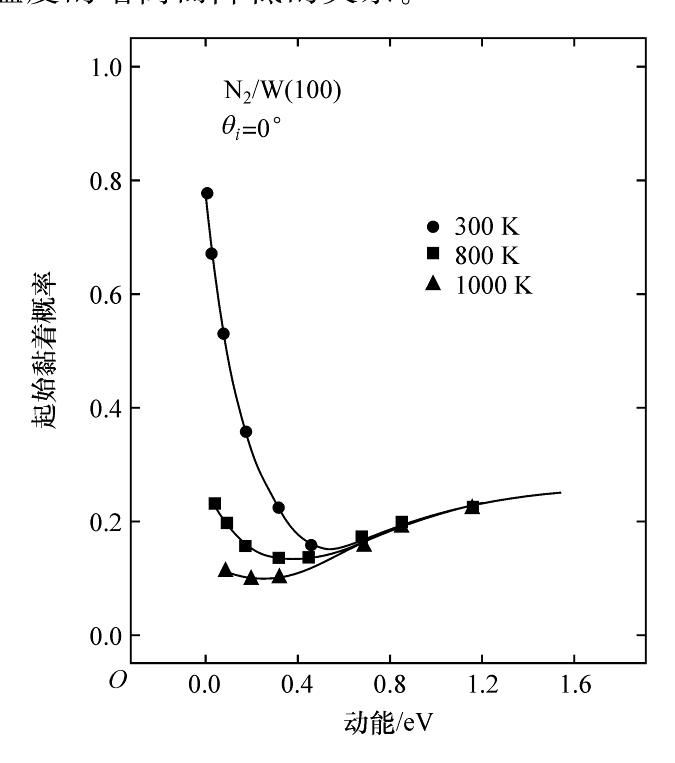


图 2－17　N_2 在 W(100)上作为碰撞能 E_i 的函数,在不同表面温度下的解离化学吸附的起始概率 P_r

Rettner 等[80]在进一步的实验和模型化研究中,还在碰撞能低于 9.7 kJ/mol (0.1 eV)时做了测定,这里,没有检测到直接通道对化学吸附的贡献。因此,如果把分析限制在入射能量低于 9.7 kJ/mol(0.1 eV),那么,就可以对式(2－87)有关以往对俘获传输化学吸附所进行描述的真实性做出严格考证。为了这一目的,可以把式(2－87)写成

$$\xi/P_r - 1 = k_d/k_r \tag{2-90}$$

注意到 ξ 和 P_r 并未独立地测定,Mullins 和 Weinberg 完成了 C_2H_6 在 Ir(110)表面上俘获传输解离化学吸附的类似研究[81,82],这里,俘获概率 ξ 和化学吸附概率的测定是独立进行的。但是,Rettner[73] 曾经指出,ξ 对表面温度是一个不强的函数。如果式(2－90)是真实的,那么,由 $\ln(\xi/P_r - 1)$ 对表面温度的倒数作图就应该是一直线,其斜率为 $-(E_d - E_r)/k_B$,而截距则为 $\ln(k_d^{\ominus}/k_r^{\ominus})$。把图 2－13 上的数据绘

成如图 2－18 所示的 Arrhenius 形式，并假定 $\xi=0.6$，在所使用的温度范围内(300～1000 K)，可以得到一直线。这一结果说明，简单模型的真实性是可以用来描述见诸式(2－84)～式(2－90)的俘获传输的化学吸附的。

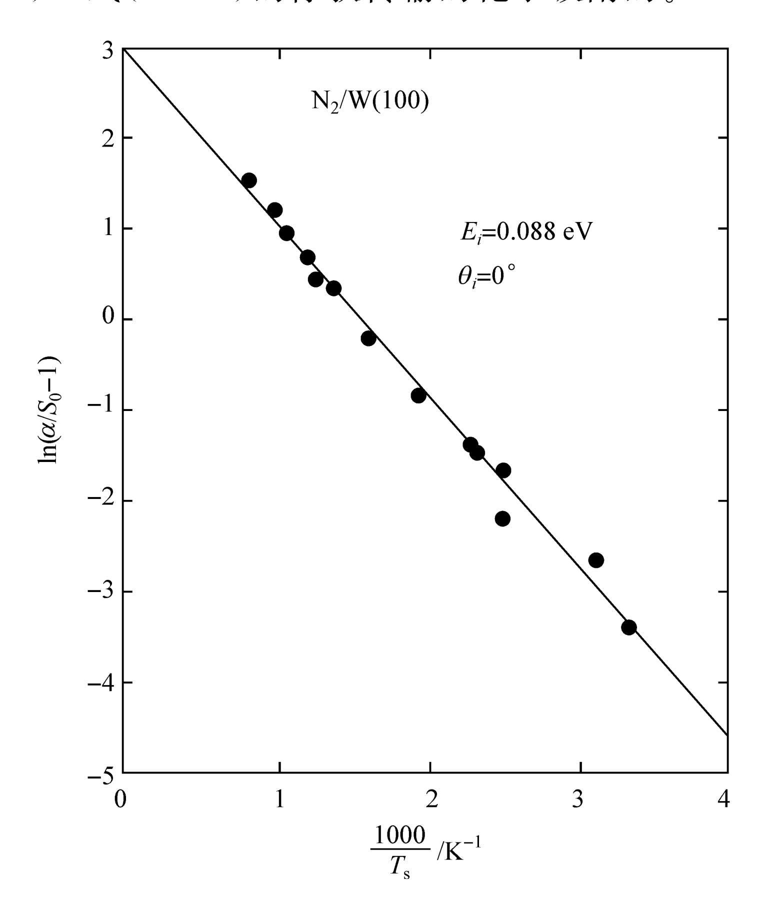


图 2－18　对 N_2 在 W(100)上解离化学吸附的式(2－87)中所假设的俘获传输机理的验证

图 2－18 中的斜率和截矩包含着可以描述 N_2 在 W(100)表面上俘获传输的解离化学吸附的一系列速率参数：$E_d - E_r = 15.5$ kJ/mol 和 $k_d^\ominus / k_r^\ominus = 25$。这里，在活化能差别中，有一个±1.9 kJ/mol 的不确定性(一个标准的偏离)和在指数前因子的比值中有一个±8 的不确定性。由于未曾测定 N_2 前体脱附的速率系数，包括氮分子键开裂在内的表面反应的速率系数也就不能准确测定了，这从图 2－16 可以明显地看出，在这一情况下，位能曲线在气相零位能以下 15.5 kJ/mol 处穿越，同时，表观活化能对后面的零位能来说，恰好也就是－15.5 kJ/mol。

对这个反应，$k_d^\ominus / k_r^\ominus > 0$ 是完全期望的[83]，利用第三部分中推导的公式，脱附以及反应的指数前因子的比值可以写成

$$k_d^\ominus / k_r^\ominus = \langle k_d \rangle (\hat{q}_{N_2^{\neq}})_d' / \langle k_r \rangle (\hat{q}_{N_2^{\neq}})_r' \tag{2-91}$$

这里，配分函数的电子部分(Maxwell-Boltzmann 因子)以及振动配分函数的零位能贡献，两者已从式(2－91)中出现的两个过渡态配分函数中抽提了出去。然而，在反应的$(\hat{q}^{\neq})_r'$ 中，强制的和定域的配分函数还含有 4 个振动自由度，期望脱附的$(\hat{q}^{\neq})_d'$ 含有两个自由度(一个自由度是振动的)。根据这些，对一个非球形对称

的反应物，希望（$k_d^{\ominus}/k_r^{\ominus}$）能位于大概 10 和 1000（在没有任何有关〈k_d〉和〈k_r〉相对大小的定量信息时）之间，$k_d^{\ominus}/k_r^{\ominus}$ 的测定值完全和所希望的一致。

最后，注意到 Rettner 等[80] 已经测定过氮在 W(100)上，于高温表面上（T=800 K）的直接解离化学吸附的起始概率（已减去俘获传输通道的贡献）。这一结果示于图 2-19 中，这里，化学吸附的起始概率被绘成碰撞能的函数，要注意的是能检测到直接反应所需要的垂直能量的阈值，约为 9.7 kJ/mol (0.1 eV)，要比从反应物至产物（即俘获传输机理）的最低能量大 25 kJ/mol。其理由显然是来自图 2-11与该图有关的讨论，在直接的机理中，需要有过剩的总能量以向反应坐标转移足够的能量，从而达到发生反应，也就是把反应产物汇集于基态，而不是让反应物从位能的排斥墙反射。由于这个缘故，“真实世界”中的大多数表面化学反应看起来都是俘获传输的，而不是直接的。

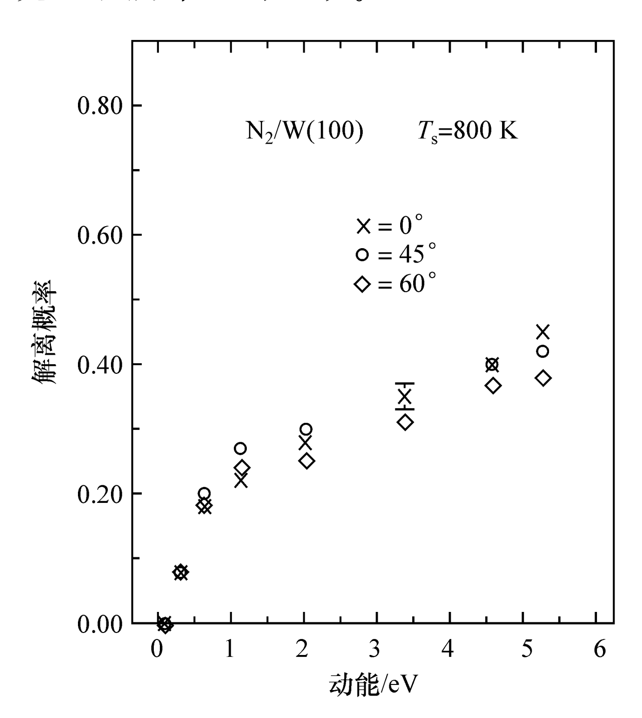


图 2-19 N_2 在 W(100)上以碰撞能 E 为函数，在以入射角为参数的表面温度 800 K 时，通过直接机理的解离化学吸附的起始概率，图已从总化学吸附概率中除去了俘获传输的化学吸附部分

正如已在本节三中说明的那样，这个一般规则的少数例外之一看来是甲烷的解离化学吸附。其理由是，甲烷标准地具有十分大的活化能垒（对气相的零位能而言，即对甲烷是 $E_r - E_d \gg 0$）和对物理吸附只有十分小的约 17 kJ/mol 的阱深；或者这样说，在许多过渡金属表面上，如考虑甲烷在温度 1000 K 时和表面相互作用（在温度计而不是在光束实验中，气体温度和表面温度相等），在该温度下和甲烷的物理吸附为 17 kJ/mol 阱深时，甲烷在表面上的停留时间只有 7 个振动周期（即数量级才 1 ps），这在时间尺度上是如此的短，以致俘获传输反应的概念已成为不可接受的定义。这就希望从直接的通道，即甲烷分子能在 Maxwell-Boltzmann 分布的高能量处直接反应做出贡献，这对分子反应来说是一种效率不高的途径。然而，必须再一次地强调，这是一个例外的情况，因为很少化学反应物在催化剂表面上，具有像甲烷那样小的结合能（或者，更确切地说，很少有这样的反应体系，它的 $E_r - E_d$ 像甲烷那样大）。

五、提要

在本节二中，定义和讨论了“俘获传输的”和“直接的”表面反应的概念，可以直觉地确认，俘获传输反应是最常见的，这一论据在基元过渡态理论的框架内被定量

化了。同时,“俘获传输”通道(Langmuir-Hinshelwood 机理)在工业催化条件下超过了“直接的”通道(Eley-Rideal 机理)。最后,根据“俘获传输”反应的重要性,在四中讨论了 N_2 在 W(100)上于表面低覆盖的范围内的俘获动态学和解离化学吸附动态学。

第四节 表面反应能量学

任何化学反应(包括催化反应),都会包含获得能量、以活化特别是进行转化的反应物的步骤,以及损失激发用的能量,即使反应分子以及产物失活的步骤。除此之外,在催化反应中,还有更加重要的催化剂活化和失活的过程。在化学反应进行时,能量分布的平衡函数总会遭到破坏,这里有两个原因:第一个是和富能反应物种的浓度连续降低有关,这是由于它在化学反应中的消耗速率实际上超过了补充它的速率造成的;第二个导致能量分布平衡被破坏的主要原因是和放热反应中能量的放出有关,这些能量被用来激发产物自由分子的内部自由度——移动、振动、转动、电子以及用于激发固体等。特别是在催化反应中,当气体和表面相互作用时,由于吸附——这实际上总是非活化和放热的过程,大多数分子的每摩尔化学吸附热达到几十千焦至几百千焦的关系,在催化反应中观察到的主要是第二类非平衡性。

关于反应分子和表面间的能量交换问题,原理上并非新的,早在 Langmuir 时,就观察到表面上化学吸附和反应放出的热量有可能用来加速反应自身。此后,在许多工作中也都提到过如下的假设:表面上的分子可以获得过剩的能量。例如,在化学吸附时,并不能立即把能量给予固体,而是以活性粒子的形式,如自由基、离子、激发分子等在表面上停留一定时间。当然,这样的能量也可用于表面上的催化转化。由于任何催化反应至少包含一个强烈的放热过程——化学吸附,因此,气体和固体相互作用时放出能量的传递路径就变成了解吸附和催化机理的一个最最重要的问题,也是分析表面反应能态学的一个基本问题。

放热过程中释放出的能量,概括地说,有三种通道可以利用:①激发或活化反应分子;②激发固体,由于在催化和吸附过程中放热步骤释放热的关系,固体体相和表面之间的电子交换过程、吸附发光以及许多别的在固体和其表面上进行的非平衡过程,显然,这样的现象以及“催化腐蚀”、固体表面的再构等,都需要自不同过程中放出的能量;③在建立化学吸附键的弛豫时期内发生的非平衡移动。

由于这个问题涉及激发分子和物化本质不同的固体表面之间的能量交换,它的复杂性和多样性,使研究这一问题时,只能在深入地有目的地探讨一些原则性课题,其中包括能量交换中细致的动力学分析以及以此为基础,确定分子内能在微观水平上的多相弛豫机理等之后,才有希望获得有益的结果。知道了表面上能量交换各个基元步骤的机理,才可以解决与气相中非平衡过程有关的问题;同时也就可

以建立起与气相能量交换有关的有给定性质的联系。

表征气相和固体表面之间能量交换的基本物理量是由 Knudsen 引入的平均热调节系数 ε

$$\varepsilon = (\bar{E}_{Inci} - \bar{E}_{Refl.})/(\bar{E}_{Inci.} - \bar{E}_{Surf.}) \quad (2-92)$$

式(2-92)中分子由落入粒子和反射粒子的平均能量之差所组成,而分母则由落入粒子和一些被表面完全热能化的粒子的平均能量之差所组成。

在一般情况下,热调节系数包括描述平动,转动和振动的三个分系数,对平衡的气体有

$$\varepsilon = [\varepsilon_t(C_t + R/2) + \varepsilon_r C_r + \varepsilon_v C_v]/[C_t + C_r + C_v + R/2] \quad (2-93)$$

式中:ε_t,ε_r,ε_v——平动、转动和振动能的分调节系数;

C_t,C_r,C_v——偏摩尔热容;

R——摩尔气体常量。

迄今已经完成的大多数实验,都是在如下的条件下进行的:所有激发能实际上不是集中在第一个能级上,就是集中在寿命最长的亚稳态的电子——激发能级上。这是因为这时的调节系数具有特别的简单意义,它就是与表面碰撞时激发量子的损失概率。在催化过程的放热步骤中,生成激发分子的概率主要取决于弛豫机理。

现在先来介绍一下催化中有关激发物种问题的历史,利用催化转化中放热步骤中放出的能量以加速该过程,已不止一次地从 Langmuir 开始以来的文献中做过讨论,他是引入前体(precursor)或预吸附状态这一概念的第一人。催化中预吸附状态的假设,则首先是在 1934 年由 Roginskii 和 Zeldovich 做过详细讨论,他们为了说明 CO 在 MnO_2 上氧化的特点,假定 CO 分子中存在富能的中间预吸附状态,后者不是进入对催化无活性的化学吸附状态,就是被氧氧化成 CO_2

$$CO(g) + CO(Prec) \begin{cases} \longrightarrow CO(C) \\ \xrightarrow{O_2} CO_2(g) \end{cases}$$

以后在催化中还经常有人重复这种假设,甚至提出过,吸附本质上既然是一个放热过程,那就可以和气相中的化学活化相类比,因而认为也是化学活化步骤。

在催化中,特别是在有选择性的催化中,最理想的是能量能够集中在能使键断裂的反应分子的键上。因此之故,许多催化理论家曾提出过有关催化剂以及反应分子在相同能级之间应有共振的概念。

催化中的共振概念也出现于 20 世纪 30 年代。Adadurov 曾企图证明,有可能从催化剂和反应分子组成的元素之间,根据它们各自发射的光谱,从线条位置的靠近程度来选择催化剂。在 Sheve 及其同事们的工作中[84,85],他们在过渡金属氧化物中,研究了 CO 的吸附和氧化以及 N_2O 的分解后指出,如果固体中电荷载流子的活化能等于吸附分子的能级,就能观察到最大的活性。Gardnev[86] 将吸附分子的红外光谱的振动频率与金属——吸附质的价电子数相关联,得出了带一定电荷的离子型吸附质,键断裂的概率更大的结论。在以后的许多工作中,还观察到反应

分子和催化剂能级之间的共振，其中，Mardasheva[87] 以及 Gagarin 和 Kolbanovskii[88] 等的工作最值得注意：在文献[89]中发现，在氧化物催化剂上，甲苯氧化速率和金属—氧键的振动频率之间存在一定的关系；在文献[90]中发现，乙烯、丙烯的加氢速率和金属—氢键的振动频率之间也存有关系，在 $\nu_{M-H} \approx 2000\ cm^{-1}$ 时达到了最大值。前苏联催化科学家 Kobozev 已将其提出的“集团”理论公式化。按照该理论，在给定的活性中心结构上，均相催化剂的相对分子质量越大，催化活性也越大。这一规则可以用来解释多原子分子或者固体为什么能具有长时期保持激发能的功能。

在许多工作中[91,92] 指出，催化和链锁反应之间存在许多相似的规律性，特别值得注意的是某些催化反应也可以分成链的引发，增长和断裂等步骤。对这方面最引起注意的是一些前苏联科学家，如 Roginskii 在他后期的工作中，提出了在催化中可以生成真正接力传递的自由基型活性微粒，由于利用了放热反应放出的能量，使在催化中的活性物种有可能形成超平衡浓度[92]。上述观点的积极拥护者 Semenov[93] 和 Boebodskii 假定，由于吸附热的关系，分子就有可能在表面上解离成表面自由基(其中有固体的自由电子参与的概率)，这样的自由基就有可能在催化剂的表面上进一步参与链反应，例如，乙烯在表面上进行加氢时，有可能是按

$$Z\cdots H + C_2H_4 \longrightarrow Z\cdots C_2H_5; \quad Z\cdots C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + Z\cdots H$$

进行反应的，这里 Z 为表面的活性中心。

吸附分子和固体之间能量交换的理论计算始于 20 世纪 60 年代[94]。例如，在 Mazhuga 和 Sokolov 的工作中[95]，在一维近似的范围内，解决了有关原子吸附时固体的弛豫问题，以及发生在表面上的非平衡状态问题。计算指出，在吸附和催化中，生成寿命长的，可参与进一步转化的激发物种是完全可能的。

测定分调节系数的实验工作的出现，大大推动了有关激发分子多相减活机理理论概念的发展，这一方向的工作可以分为两个重要的不同分支：在第一个分支中，考查了宏观动力学机理，但没有考虑固体或吸附分子能量交换的物理情况，这样的机理实际上和激发——振动，电子等的形式无关；在第二个分支中，研究的是可称之为弛豫的微观机理，考查的是固体或吸附分子不同自由度的能量转移。

激发分子的减活也是许多表面过程中不可少的基元步骤。为了说明吸附和催化中激发态的作用，就必须首先知道它们的寿命，而为了找出寿命，就需要研究激发物种的减活过程，已研究过多相减活过程的动力学以及调节系数和压力与温度的关系，这就有可能对过程做出方案，以决定激发分子在表面上的寿命。例如，已经成功地评估了振动激发的氮在银上的寿命大概等于 10^{-8} s。还研究过振动和电子激发分子在金属上和分子以及离子在晶体半导体和绝缘体上的减活过程，可惜的是，所得分子内能多相减活的数据要比通过气相激发物种研究获得的低相当个数量级。直至现在，还没有有关减活的任何机理的直接证据。表面上激发分子的寿命主要取决于减活分子的本质以及固体表面的组成，但是，一般地说，对双原子

分子,充其量不超过 10^{-6} s。

关于催化中非平衡过程问题的另一个方面,是催化剂本身表面和体相的再构作用。显然,固体表面的再构以及“催化腐蚀”——在催化过程中加速催化剂再构的过程——也完全需要由不同的放热过程放出的能量。事实上,表面本身已经存在着足以使固体中原子距离改变(晶格的破坏),直至完全再构的能量。这种再构作用的推动力来自表面上电子能级的变化。以及由于这种变化而引起的声子谱的变化。这在催化和吸附进行中,由于表面原子间的距离以及活性中心的构型改变而引起的再构作用,对催化和吸附活性显然会有重要的影响。

在反应进行中,催化表面层的再构作用是早就知道的,这可以举 Roginskii 等对铂和钯所做电镜研究的经典工作为例[96]。金属受进行反应的影响,表面发生了深刻破坏,利用慢电子衍射(DSC)方法,就可以在吸附和催化的最上单原子层中观察到这种变化。在 Rozovskii 的工作中[97] 曾经也指出过,工作中的催化剂表面的稳定组成和平衡组成很不相同,在催化剂中产生的活性催化剂和反应速率有关,速率越快,导致催化剂表面的变化也越大。

当偏离平衡很大时,就会形成有序的所谓“耗散结构”,这方面不仅观察到空间上的,而且还有时间上的有序。它们形成的规律性要从新的学科进行研究,即热力学上的不可逆过程和共协作用[99]。在多相催化中,有关出现耗散结构的问题已通过临界现象(反应速率在表面一定覆盖度以及温度等的情况下发生突变)、稳定体系的多样性、自振荡以及自波等获得了证明(详细可参阅本书第十章)。

利用自热力学非平衡过程引入的反应亲和力(reaction affinity)的概念,就有可能推导出进行化学反应的不可逆性的条件,中间物质的超平衡浓度能够克服热力学上不能实现的吸热的步骤。在多相催化的条件下,由于空间上的隔离,这包括在空间分割开的活性中心,甚至在不同相上进行不同的步骤等,中间步骤的恒定移动是可能的,在多相催化中,除了浓度梯度之外,还有使中间平衡移动的温度梯度(详细可参阅本书第十章)。

关于通过化学能的增强作用(stimulation),也就是关于化学反应超平衡能的非热利用问题是很有意义的(参见本书第五章)。计算指出,当有相当大的激发能时,这个效应可以很大,而且,其时间可以比激发能的弛豫时期超过若干个数量级。这一计算为催化的应用指出了重要后果。在催化剂表面上形成激发分子应该导致增加反应产物,事实上,能量上的激发还能够通过表面转移,在催化条件下,其结果将是生成活性中心的超平衡浓度,而这些活性中心的弛豫时间要比激发分子在表面上的寿命长得多。因此,在多相催化的条件下,化学能增强的基本通道是通过提高催化中活性中心的超平衡浓度以加速反应。计算还指出,在这种情况下,催化反应达到完全稳定的时间要很长,程度上几乎和催化剂运转的时间相接近。

最后,讨论一下催化现象的定义,或者一般的特征。常常认为,催化作用的本质在于能使反应按照由若干活化能较之非催化反应(图 2-20,曲线 1)小得多的步

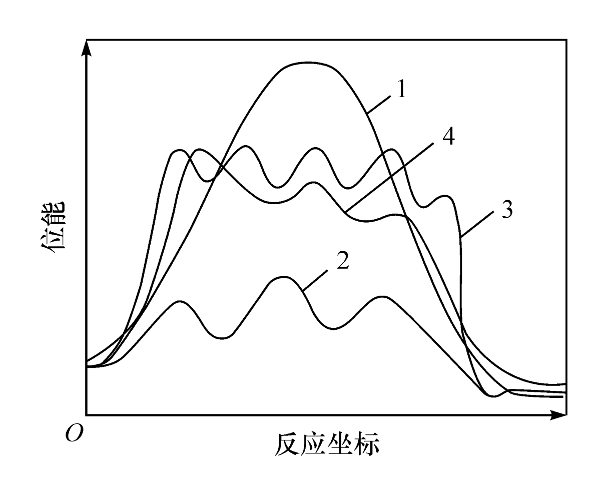


图 2－20　非催化(曲线 1)和催化(曲线 2、3、4)反应的能量图

骤总包组成的新化学途径(图 2－20,曲线 2)进行反应,这样的定义并没有反映出催化机理的各个方面,特别是没有考虑活性中心在催化条件下的非平衡性。在催化中生成高自由能的物种以及由于浓度及其他梯度而改变中间化合物的平衡等的可能作用,考虑到不仅是能量,而且还有浓度的变化,所以反应以及各步骤的亲和力才是更加一般的概念。

按照不可逆过程热力学奠基人之一 Prigogine[98] 的意见,催化剂的作用在于能使后继的中间化合物和最终产物之间保持有很高的亲和力,体系的效率可以由于某些步骤强烈的不平衡性而得到明显提高,这时,熵增加的速率也将大大增大。图 2－20中曲线 3 和曲线 4 系统地表达了经由高能量的中间状态的可能途径的能量图。可以预言将有这样的情况,那就是,多步骤催化反应的活化能(事实上所有催化反应都是多步骤的),一般地说,都不会低于非催化反应的活化能。然而,由于中间平衡移动的关系,反应还会以更大的总包速率和最优选择性进行。

正如已在本章第二节中详细描述过的那样,近几年来,量子化学根据大量实验事实建立起来的模型,对一些重要的化学反应进行了有关反应中能量变化的计算,得出了反应的能量图。反应的能量图,除了可为反应中伴随每个基元步骤的能量变化提供重要的信息之外,还能为完整的催化反应循环提供简明的以图表示的总能量,揭示有关控制机理和熟悉不同操作条件下能量是怎样变化的过程。应用反应能量图有助于说明表面反应对脱附的动力学行为,由于熵的变化很大,脱附反应在高温时变得很快,表面反应就将成为速率控制的;在低温时,脱附就能变为速率控制的。

除了在本章第二节中已列举的例子外,这里还将各举一个金属和金属氧化物的例子,以进一步了解这方面已经取得的成就。

氮和氢在铁催化剂上合成氨是一个最最重要而且古老的反应,氨在铁(111)表面上的合成反应,为了解决其控制步骤,已经根据大量基础实验研究结果,建立起了完整的能量图[100],如图 2－21 所示。

由图 2－21 可见,N_2 的解离是放热的,而包含通过加氢形成 NH_x 物种的各步骤则是吸热的,其中第一步加氢最为困难,相对于气相,每摩尔 N_2 解离的活化能只有几个千焦,这样的能垒虽然看起来并不大,但 N_2 的解离却是和 NH_2 脱附相竞争的速率控制步骤。这里,N_2 解离的低速率可归因于熵因素,因为这里对解离吸附来说,有一个小的指数前因子。

介绍的第二个例子涉及分子筛上质子的转移过程,分子筛作为一种酸催化剂,

是石油加工和石油化工工业中应用最广的,也是近年来研究得最深入的一种催化剂,已经在多方面获得了共识[101]。分子筛上的质子和联结两个四面体配位的,价态各异的晶格阳离子,如 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的晶格氧原子(Al—O—Si)相结合。在反应中,反应分子的质子活化过程是由晶格碱性氧和质子化中间化合物需有极小的电荷分离所控制[102]。这里,以甲醇的吸附和活化作为一个有启发性的例子,IR 光谱分析和 DFT 量子化学计算指出,CH_3OH 和分子筛的质子,按图 2-22 所示的配位几何学成氢键结合,分子筛的质子和甲醇中的氧原子相配位,而和甲醇 OH 键合的质子则和邻近的桥联 Al 和 Si 的 Lewis 碱氧原子相配位。质子化的分子筛和氘化甲醇之间的氢氘交换反应进行得相当的快,这是因为相应于质子化甲醇的对称过渡态的能量很小的关系,在能量上比基态结构每摩尔仅高若干千焦。

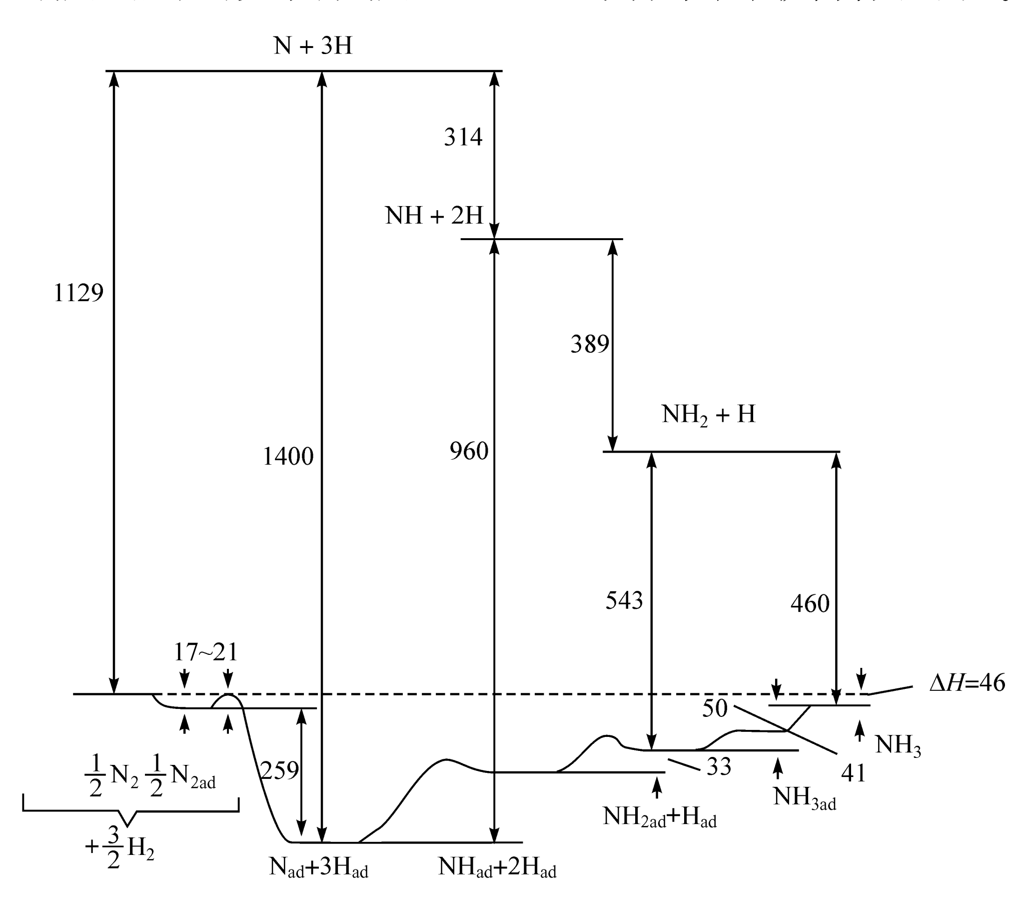


图 2-21　在 Fe(111)面上,于氮低覆盖的情况下,氨合成反应的能量变化图[100]

能量单位:kJ/mol

甲醇也可以通过脱水径路形成 CH_3^+ 正碳离子和水,但这个反应需要高的活化能,DFT 计算出的能垒约 212 kJ/mol[图 2-22(b)],与图 2-22(a)中结构(D)相应的过渡态和氢-氘交换反应中的结构很不相同,类似之处仅是分子筛的质子指向甲醇中的氧。活化的 CH_3^+ 物种的结构是平面的,和自由的 CH_3 物种的结构很类似。与 CH_3^+ 物种相结合的正电荷则由碳原子和一个 Lewis 碱性氧之间的静电荷互相作用所稳定。在最后的状态中,CH_3^+ 和桥氧变成了共价结合,并形成一个吸附的甲氧基物种。在烃类的酸催化转化中,区分正碳离子稳定的 σ-键合和激发

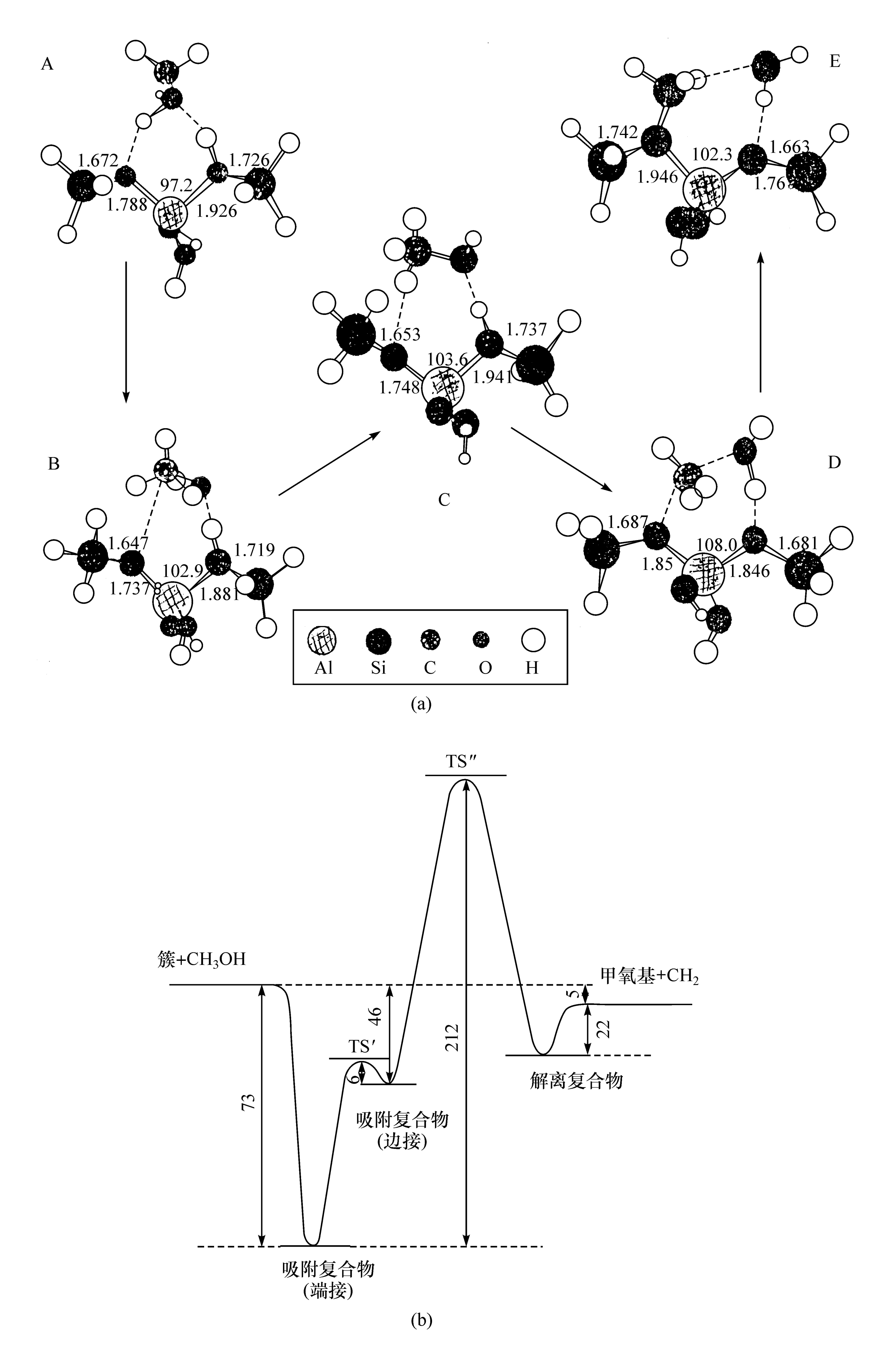


图 2－22 甲醇脱水[A.基态吸附模式(端式)、B.从 A 过渡到 C(A ⟶C)的过渡态、C.中间吸附态(边接)、D.脱水的过渡态、E.甲氧基和物理吸附水的产物状态[103]](a)和相应的能量图(b)

的正碳离子的过渡态十分重要。譬如,乙烯的质子化可以分成三步进行[104]:第一步是乙烯和质子作用,先生成弱的 π 键结合的中间化合物,然后才质子化;第二步经由 Lewis 碱性氧稳定的在非质子化的碳原子上形成的正电荷过渡态,在第三步和最后一步中,形成的乙基碎片和晶格氧相结合形成稳定的乙氧基化物中间化合物。

烯碳正离子(carbenium ion)及其活化过渡态的鉴定,同样有助于解释自由烷碳正离子(carbonium ion)中间化合物的本质。烷碳正离子是饱和烃质子化的中间化合物,可以派生出一群不同的化学[109],这样的离子也已通过质谱在气相中鉴定出来。但是,在分子筛中,它被看作一种不稳定的过渡物种[102]。OH 基异裂的键强约为 1250 kJ/mol,而烃类质子化的能量每摩尔则只有几百千焦。由于质子化的烷烃和带负电荷的分子筛晶格之间具有稳定作用的静电相互作用,形成烷碳正离子也仅仅是一种可能而已。

通过以上的介绍和分析,可见在化学吸附和催化的理论面前,作为首先遇到的任务将是测定和计算吸附分子和固体之间的能量交换速率,这些过程的定量特点将会对确定物理和化学吸附机理以及因此为催化基元步骤的机理提供可能。此外,还必须研究不同激发态对吸附和催化的影响,以及相反的任务——关于脱附和催化反应产物的能量分布,这才有可能深入到"高水平"的多相催化反应机理。更为重要的问题还有研究催化剂本身的激发(在化学吸附和催化反应影响下的再构和活化)以及与宏观平衡的偏离和生成耗散结构等。所有这些问题的解决,显然都有赖于催化动态学的研究以及量子化学计算获得的成就。

在本书范围内,不可能探讨气体-固体表面上所有涉及表面反应动态学以及非平衡过程的问题,大体上只能把注意力集中在其中某些有前景的问题上。例如,分子内能的弛豫以及这些过程对反应物种在表面上迁移的影响;催化产物中的能量分布;由于气体-表面相互作用的放热过程,通过表面对气相中激发物种的再生等。除此之外,还将探讨某些有关化学活化。例如,通过别的对物种产生激发以加速反应可能性的一般问题;链锁过程和催化的一般轮廓以及催化中形成耗散结构等。最后还将列举一些催化剂结构的变化以及在催化氧化反应影响下表面再构的例子。

参 考 文 献

[1] 吴越. 催化化学(上,下册). 增补重印版. 北京:科学出版社, 1998

[2] Maxwell I E. Nature,1998, 394: 325

[3] Pescarmona P P, van der Wall J C. Maxwell I E. Maschme Catal Lett, 1999, 63: 1

[4] Mrodatos C. Actualite, 2000, 9: 35

[5] Gennari F, Seneci P, Miertus S. Catal Rev-Sci, 2000, 42: 385

[6] Samorjai G A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. New York: Wiley, 1994

[7] Masel R A. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. New York: Wiley, 1996

[8] van Santen R I, Niementsverdriet J W. Chemical Kinetics and Catalysis. New York: Plenum, 1995
[9] van Santen R A, Neurock M. Catal Rev Sci-Eng, 1995, 37: 557
[10] van Santen R A. Catal Today, 1999, 54: 511
[11] Santet P. Topics Catal, 2000, 13: 213
[12] Nicholas J B. Topics Catal, 1997, 4: 157; 1999, 9: 181
[13] Barbosa L A, Van Santen R A. J Catal, 2000, 191: 200
[14] Hansen E W, Neurock M. Chem Eng Sci, 1999, 54: 3411
[15] Rostrup-Nielsen J. In: Elementary Reaction Steps in Heterogeneou Catalysis. Kluwer Academic Publisher, 1993, 441
[16] Tamaru K. Bull Chem Soc JPn, 1958, 31: 666
[17] Tamaru K. Nature, 1959, 183: 319
[18] Tamaru K. Adv Catal, 1964, 15: 65
[19] Tamaru K. In: Catalysis, Science and Technology. (Anderson J R, Boudart M eds.) Beerlin: Springer, Verlag, 1991, 9: 38
[20] Logan S R. Fundamentals of Chemical Kinetics. Addison Wesley Longman, 1996, Chapter 12
[21] Levin R D, Bernstein R B. Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity. New York: Oxford Uni Press, 1987
[22] Smith I W M. Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions. London: Butterworths, 1980
[23] a) Dumesic J A, Rudd D F, Aparicio L M et al. The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis. The America Cemical Society, 1993;
b) Dumesic J A. J Catal, 1999, 185: 496～505
[24] Van Santen R A. Theoretical Heterogeneous Catalysis, World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry. World Scientific, 1991, 5
[25] Kang H Cluan, Weinberg W H. Surf Sci, 1994, 299\300: 755
[26] Rekoske J E, Cartright R D, Goddard S A et al. J Phys Chem, 1992, 96: 1880
[27] Oh S H, Fisher G H, Carpenter J E, Godman D W. J Catal, 1986, 100: 360
[28] Walezko N Schmidt L D. AIChE J, 1988, 34: 1146
[29] Dumesic J A, Topsoe N Y, Slabiat Y et al. In: Proc 10th Congr On Catal. Budapest, 1992
[30] Zhdanov V P, Kasemo B. Surf Sci Rep, 1994, 20: 111
[31] Zummallen M P, Williams W R, Schmidt L D. J Phys Chem, 1992, 96: 5922; 1993, 97: 625
[32] Hickman D A, Schmidt L D. Science, 1993, 259: 343; AIChE J, 1993, 39: 1164
[33] Ertl G. Adv Catal, 1990, 37: 231; Surf Sci, 1993, 287\288: 1
[34] Askgard T Norskov J K, Ovesen C V, Stoltze P. J Catal, 1995, 156: 239
[35] Campbell C T. Topics in Catal, 1994, 1: 353
[36] Bernasek S L. Chem Rev, 1987, 87: 91～100
[37] Balooch M Carodillo M J, Miller D R, Stickney R E. Surf Sci, 1974, 46: 358
[38] Madix R J et al. Surf Sci, 1984, 143: 626; J Chem Phys, 1984, 81: 2515
[39] Becker C A, Cowin J P, Wharton L, Auerbach D J. J Chem Phys, 1977, 67: 3394
[40] Campbell C T, Ertl G, Kuppers H, Segner J. J Chem Phys, 1980, 79: 5862
[41] Segner J, Campbell C T, Deyan G, Ertl G. Surf Sci, 1984, 138: 526
[42] Palm R L, Jr Smith J N. J Chem Phys, 1971, 60: 1453
[43] Palmer R L, Jr Smith J N. Catal Rev, 1976, 122: 79
[44] Comas G, David R. Chem Phys Lett, 1977, 49: 512

[45] Mantell D A, Ryali S B, Halpern H L et al. Chem Phys Lett, 1981, 81: 185
[46] Bernasek S L, Leone S B. Phys Lett,1981, 84:401
[47] Brown L S, Bernasek S L. J Chem Phys, 1985, 82: 2110
[48] Toulhoat H, Raybaud P. J Catal, 2003, 216: 63～72
[49] Schlogl R. Angew Chem Int Ed Engl, 1993, 32: 381
[50] a) Ertl G. ibid. 1990, 29: 1219
b) Goodman D W. Surf Sci, 1994, 299/300: 237; J Catal, 1986, 100: 360
[51] Norskov J K. Prog Surf Sci, 1991, 38: 1
[52] Neurock M. J Catal, 2003, 216: 73～88
[53] a) King D A. Surf Sci, 1994, 299/300: 698;
b) Zhadanov V P. Elementary Physico-Chemical Processes on Surface. Plenum, New York: 1991;
c) Brune H, Winterlin J, Bohm R J, Ertl G. Phys Rev Lett, 1992, 68: 624
[54] Neurock M, Van Santen R A. J Amer Chem Soc, 1994, 116: 4427
[55] Witko M. J Mol Catal, 1991, 70: 277
[56] Cortright R D, Dumesic J A. Adv Catal, 2001, 46: 160～264
[57] Cortright R D, Sanchez-Castillo M A, Greely J P et al. J Catal, 2001, 205: 67; ibid, 2000, 193: 16
[58] Stoltz P. Prog Surf Sci, 2000, 65: 65
[59] Voter A F, Doll T D. J Chem Phys, 1981, 82: 80
[60] Fichthorn H C, Weinberg W H. Langmuir, 1991, 7: 253
[61] Kang H C, Jachimownski T A, Weinberg W H. J Chem Phys, 1990, 93: 1418
[62] Rettner C T, Schweizer E K, Stein H. J Chem Phys,1990, 93: 1442
[63] Hayden B E, Godry D C. Surf Sci, 1990, 232: 24
[64] Mallins C B, Rettner C T, Auerbach D J et al. Phys Lett, 1989, 163: 111
[65] Hamza A V, Steinruck H P, Madix R J. J Chem Phys,1987, 86: 6566
[66] Steinruck H P, Madix R J. Surf Sci, 1987, 185: 36
[67] Harris H, Luntz A C. J Chem Phys, 1989, 91: 6241
[68] Alnot P, Cassuto A, King D A. Surf Sci, 1989, 215: 29
[69] Mullins C B, Wang Y, Weinberg W H. J Vac Sci Technol, 1989, A7: 2125
[70] Lee M B, Yang Q Y, Tang S L, Ceyer S T. J Chem Phys, 1986, 85: 1693; 1987, 87: 2724
[71] Beche Jr T P, Goodman D W, Kay B D, Yates Jr J T. J Chem Phys,1987, 87: 2303
[72] Weinberg W H. In: Dynamics of Gas-Surface Interactions. Eds. (Rettner C. T, Aslfola N W R.) London: Royal Society of Chemistry, 1991
[73] Rettner C T, Bethune D S, Auerbach D J. J Chem Puys, 1989, 91: 1942; Phys Rev Lett, 1988, 61: 986
[74] Comsa G, David R. Surf Sci Report, 1985, 5: 145
[75] Campbell C T, Ertl G, Kupers H, Sepner J. Surf Sci, 1981, 107: 220
[76] Rettner C T, Schweizen E K, Mullins C B. J Chem Phys, 1989, 90: 3800
[77] Verheij L K, Lux J, Anton A B et al. Surf Sci, 1987, 182: 390
[78] Rettner C T, Stein H, Schweizer E K. J Chem Phys, 1988, 89: 3337
[79] King D A, Wells M G. Surf Sci,1972, 29: 454
[80] Rettner C T, Schweizer E K, Stein H. J Chem Phys,1990, 93: 1442
[81] Mullins C B, Weinberg W H. J Vac Sci Technol, 1990, A8: 2458
[82] Mullins C B, Weinberg W H. J Chem Phys, 1990, 92: 3986;4508

[83] Compbell C T, Sun Y K, Weinberg W H. Chem Phys Lett, 1991, 179: 53

[84] Scheve J, Schulz I. In: Proc 4th Int Cong on Catalysis Moscow. 1968, Pub 1972, Vol 2. 413～418

[85] Gatschick D, Scheve E, Scheve J. Problems of Kinetics and Catalysis. 1970, Vol.14.67～72 (in Russian)

[86] Gardner R A. In: Proc 4th Int Congr On Catalysis. Moscow: 1968, Pub 1972, Vol 2. 399～413

[87] Mardashev J S, Toropkina G N, Brovceva V M. Zhur Fiz Khim, 1975, 49(8): 2016～2020(in Russian)

[88] Gagarin S G, Kolbanovskii J A. Dokl AN USSR, 1984, 278: 669～672 (in Russian)

[89] Johnson B, Larsson R, Rabensdorf B. J Catal, 1986, 102: 29～35

[90] Larsson R. J Catal, 1984, 88: 509～512

[91] Semenov N N, Voevodskii V V. Heterogeneous Catalysis in Chemical Industry. Moscow: Gosudarst Nauch- Tekh Izdatel Khim Lit, 233～255 (in Russian)

[92] Krylov O V. Kinet Catal, 1976, 17: 683～690 (in Russian)

[93] Semenov N N. Chemical Kinetics and Chain Reactions. Moscow Nauk, 1966, 587 (in Russian)

[94] McCarrol B. J Chem Phys, 1963, 39: 1317～1325

[95] Mazhuga V V, Sokolov N D. Dokl AN USSR, 1966, 168: 625～628 (in Russian)

[96] May J W. Adv in Catal (New York: Acad Press), 1970, 21: 152～280

[97] Rozovskii A Ja. Kinet Katal, 1964, 5: 509～613 (in Russian)

[98] Nicolis G, Prigogine I. Self-Organization in Non-equilibrium System. New York: Wiley, 1977

[99] a) Haken H. Synergetics. Interscience Pub, 1967

b) Mikhailov A S. Foundamentals of Synergetics. Berlin: Springer,1991, Vol. 1 and Vol. 2

[100] a) Ertl G. Solid State and Material Science. CRC Press Boca Raton, 1982, 349

b) Ertl G. In: Catalytic Ammonia Syhthesis; Foundamental and Practice. Ed. Jendings J R. Plenum Press, 1991

[101] Kazansky V B. Catal Today, 1999, 51: 419～454

[102] Van Santen R A, Kramer G J. Chem Rev, 1995, 95: 637～660

[103] Blaszkowski S, Van Santen R A. J Phys Chem, 1995, 99: 11 728～11 738

[104] Kazansky V B, Senchenya R A. J Catal, 1989, 119:108

[105] a) Hougen O A, Watson K M. Chemical Process Principles. New York: 1947; Vol. III., Kinetics and Catalysis.

b) Froment G F. Chem Eng Sci, 1992,97: 2163～2177

c) Gopinath C S, Zaera F. J Catal, 1999, 186: 387～404

[106] Kolasinskii K W. Foumdations of Catalysis and Nano Science. Chichester: Wiley, 2002, Chapter 3

[107] Djega-Marriadasson G, Boudart M. J Catal, 2000, 216: 89～97

[108] Keil F J. Studtes in Surface Science and Catalysis. Froment G F, Waugh K C eds. 2001,133: 41～55

[109] Olah G A, Prakash G K S, Sommer J. Superacids. Chichester: Wiley,1985

第三章　研究方法

为了表征催化剂的活性，通常应用不同的概念：①换算成催化剂单位质量、单位体积或单位表面积（称为比催化活性）的速率；②速率常数；③反应周期数 $n=r/N$（反应速率 r 换算成表面单个活性中心的）。Baudart 注意到，对许多多相反应来说，周期数 n 位于 $10^{-2} \sim 10^{2}\ s^{-1}$ 范围之内，这个上限值恰好和反应于常压下进行时的扩散制动界限相当[1]。

在一般情况下，周期数 n 并非是催化反应的常数。然而，已经证明，n 总是从 10^{-2} 变至 10^{2}（相当于特征时间 τ 从 $10^{2} \sim 10^{-2}$ s）[1,2]。这一点非常重要，这就是说在这个时间以及周期里，观察到的反应产物的量，在一般催化实验中可以分析测定，所以在分析过程的不同基元步骤的时间时，首先要考虑是否已落入 $10^{-2} \sim 10^{2}$ s 范围之内，也就是说能否影响到催化速率。

图 3－1 示出的是根据文献数据概括而成的多相过程的特征时间表，可以看到许多基元过程的特征时间均落入这个时间范围之内。例如，吸附和脱附；大多数化学步骤；相变；表面扩散；称之为慢表面状态的电子俘获等。然而，原子和分子与表面之间的能量交换过程通常是很快的，特征时期位于 $10^{-12} \sim 10^{-4}$ s 之间，正如在以后几章中将要看到的那样，在特征时间很小的情况下，这些步骤都会影响到多相催化过程的速率。

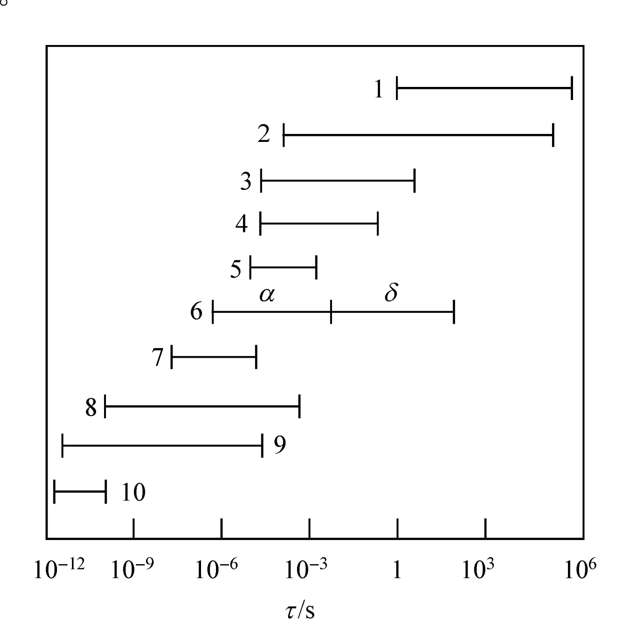


图 3－1　多相过程的特征时间[2]

（α—短寿命状态；δ—长寿命状态）

1. 体内扩散；2. 单分子吸附；3. 双分子吸附；4. 分子的表面扩散；5. 质子跃迁；6. 表面俘获电子；7. 瞬时相变；8. 振动弛豫；9. 非活化吸附；10. 平动和转动弛豫

近年来，有人指出，化学动力学是在速率和速率常数概念不十分完整的情况下，对反应物转化动态学进行表征中发展的，化学动力学的根本任务是要确立化学转化时动态学的特征和表面位能拓扑学之间的关系。从这一点出发，把动力学研究的最终目标仅限于测定总的反应速率常数与温度的关系，就不可能获得有关反应的详细和丰富的信息。确实，平衡的热起始条件仅相当于反应物平动以及内部状态能量的 Maxwell-Boltzmann 分布，由此，单个相互碰撞过程的本质，由于按热分布的均化，其变化并不知道。因此之故，按照文献[3]，化学转化的总速率常数

$k(T)$应该和反应物在给定和最终状态下于相对平动能 E_t 不变时的反应截面 $\sigma_{i,j}$ 相联系

$$k(T)=(\pi\mu)^{-1/2}(2/kT)^{3/2}\sum_i\sum_j F_i(T)\int_0^\infty E_t\sigma_{i,j}(E_t)\exp(-E_t/kT)\mathrm{d}E_t \tag{3-1}$$

式中：μ——折合质量；

$F_i(T)$——起始和内部状态属于多数 i 的反应物的分率。

显然，这样仅知道 kT，实际上是不可能获得有关 $\sigma_{i,j}$ 的信息的，也就是说，这不可能解决上面提出的问题。

一般说来，平衡条件，即反应物的平动和内部自由度处于热力学平衡状态，对下述问题，即从克服能垒的观点出发，哪一种形式的能量以及因此能最有效地加速反应并不能给予回答。因此，必须进行非平衡条件下的研究，而这样的可能性只有在研究方法上有了诸如分子束、激光、射流以及一些空间分辨技术，如 LEED、FEM、FIM、PEEM 等之后才成为现实。这里当然不可能对所有这些方法做详细的介绍，只能选择其中最有效的和最有说服力的方法做扼要的介绍。有兴趣的读者，可参阅有关文献。

第一节　反应机理的动态研究方法

一、束法

1. 分子束

目前，用于研究表面分子反应动态学、研究分子和表面之间的能量交换以及解释化学吸附和催化基元步骤最为广泛的方法是分子束散射[4~7]，这在此一领域内已是一种使用历史很久的方法。在每一种情况下，这种技术都先在气相分子反应动态研究中使用，然后再在验证表面反应动态学时采用和改进。这种方法允许研究工作者决定和在某些情况下控制气相反应物或多相反应产物的平动能和内能。

由加热室的喷口射入真空室的原子和分子束常常被用来验证分子速率的 Maxwell 定律，并使 Stern 和 Gerlach 在非均匀磁场内演示量化电子自旋实验成为可能。用分子束考查化学反应在技术上的困难一直到 1954 年才成功得到解决。在 10^{-4} Torr① 的压力下，分子的自由程远远大于大小中等的容器的尺寸，这样从裂缝口以 Stern-Gerlach 实验的行为射出的分子束，就很难和别的分子碰撞，即使当这样的分子束穿越另一个束的路径时，每一种束也只有绝对少量的分子能够互相碰撞。所以，这就需要特别灵敏的技术来检测接着产生的产物分子和估定产物

① Torr 为非法定单位，1 Torr＝1.333 22×10^2 Pa，下同。

的角分布。为了简化这方面的问题,利用比自由程考虑所支配低得多的压力,在这样的体系中。例如,利用压力低于 10^{-14} Torr 的值,就能达到这一目的。在这样的束中,分子相互碰撞和(或)器壁碰撞是不可能的,而且掉落和扩散也很困难。

在这一技术中,一束从真空系统发射的分子,经很好准直后被允许在高真空的散射室内,冲击已经过很好表征过的表面(靶),和靶碰撞后的分子,以与表面法线的角为函数散射,并用小型质谱仪进行检测。入射束的平动能可用下述多种方法控制:束中分子的能量取决于源的结构,最广泛的是热源,分子的平动温度由源的温度决定,最早应用的射流束的束源被称为 Knudsen 匣,其中的气体可从 77 K 加热到 3000 K,源上开口的尺寸,小于分子的平均自由程,在这样的束中,分子几乎是平行运动的。入射平动能的变化范围可以很宽,由源处温度的 Maxwell 速度分布所决定。通过利用一个开槽的盘式速度选择器就可以得到单一能量的束,但是,这会使束的强度有显著损失,在这种情况下,分子在束中的速率分布 $J(V)$ 为

$$J(V) \sim v^3 m^2/(2kT)^2 \exp[-mv^2/(2kT)] \tag{3-2}$$

式中:m——分子的质量;

T——源的温度;

k——Boltzmann 常量。

已知由 Knudsen 开口呈平行束逸出的分子按速率的分布规则,不同于给定体积中分子按速率分布的 Maxwell 规则,在第一种情况下,分子的平均能量为 $2kT$,而在第二种情况下,则为 $3/2kT$。

分子在靶子表面上的气流密度为

$$J = 8.9 \times 10^{19} p_i A_s / l^2 (MT)^{1/2} \cos^2 \varphi (\mathrm{S}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-2}) \tag{3-3}$$

式中,p_i——源中的压力,Pa;

A_s——束出口处的面积,cm^2;

l——至表面的距离,cm;

M——分子质量;

φ——束的方向与表面法线之间的夹角。

由式(3-2)和式(3-3)可见,从 Knudsen 匣可以获得原子气流密度达 $(2\sim4)\times10^{14}\ \mathrm{S}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ 和速率从 $(6\times10^4\sim4\times10^5)$ cm/s 的束,与此相应的能量为0.008~0.32 eV。

还常常谈到关于束的温度,比较一下束中以 Kelvin 表示分子的能量时,表明只有在 Maxwell-Boltzmann 分布的情况下才有意义。一般地说,对分子的平均内能 $\langle E_r \rangle/k = T_r$ 及 $\langle E_v \rangle/k = T_v$,而这时对平动能应写作 $\langle E_t \rangle/2kT = T_t$。这里,$E_t$ 表示气流的能量。在文献中,常常会遇到不正确的定义:$\langle E_t \rangle/k = T_t$。

控制入射束平动能的一个最合适的方法是改用超音速喷射的束源,它可以产生能量相当大的分子束。这种束源和射流束源相比,优点是十分明显的,这种分子束能将热源中按 Maxwell 分布相比的速率分布收缩 100 倍。不管密度有多大,超

音速分子束中的分子是平行飞行且不相互碰撞。应用源中的高压(＞0.1 MPa),在这种情况下,气流密度在能量为1～2 eV时可达10^{16}～10^{18} $S^{-1}\cdot cm^{-2}$。除上述之外,膨胀中的高碰撞速率会使平动和内能冷却,从而使束中的分子只有窄的速率分布和十分小的振动和转动能。不仅如此,高压还能使束强发生明显的增大,甚至可超过射流束源的2～4个数量级。因此之故,今天几乎所有研究表面散射的分子束源,都已采用这种束源[8]。

分子束的平动能和内能还可以很容易地通过膨胀条件(膨胀压力、源温度、喷嘴大小、喷嘴至撇乳器的距离)来控制。

通过在轻或重的气体中选用合适的分子,就可以得到很广泛的平均速率。例如,含20% N_2组成的He混合气体,就有0.2×28＋0.8×4＝8.8 amu的膨胀性质,因为分子的速率取决于它的质量。氮分子的有效速率就会因栽入He时有明显增大。这样获得的迅速运动的气流,其动能就有显著的提高,有时可达10 eV。除此之外,为了获得能量更大的分子束,还可以应用放电、碰撞信管以及其他特殊的方法。

很明显,很好准直的分子束,相对于靶表面晶体方向的入射角也是能够控制的。这对能量固定的入射束来说,就可以为控制垂直对平行的速率的比值提供一种方法,这在反应相互作用的位能中,对可能的结构上的变化也可以提供控制。例如,在靶的表面上,区别入射分子在平行和垂直方向上的反应性[9]。

把分子在源中的加热和超音速流结合起来,就可以获得平动和振动能量比例不同的分子束。在源和靶子之间的空间中建立起中性气体不大的压力,则可以保持分子中的振动激发而使平动激发熄灭。

用调制分子束的方法,可以很方便地研究分子和表面基元相互作用机理以及多步骤的催化反应机理。

应用交叉分子束已经研究过的反应中最多的是

$$M+X_2\longrightarrow MX+X^{\cdot};\quad M+HX\longrightarrow MX+H^{\cdot};\quad M+RX\longrightarrow MX+R^{\cdot}$$

式中:M——碱金属原子;

X——卤族原子;

R——烷基。

之所以对这些物种有兴趣,一方面是因为M和MX物种,能够利用效率为1的表面离子化技术很容易检测;另一方面是这些反应的效应较高。

每一种分子束应该都是明确的实体。在许多实验中,采用的是选择速率。经由加热室墙孔发射的束,再经过装在普通轴上旋转的错列带缝圆盘的孔时,将在很大程度上削弱束的强度,这看来比所选速率范围的宽度所能包括的还大,在这样的速度范围内,并非所有分子都能发射,选择转动态也是可行的,但对通常更重要的参数,振动态的选择并不适宜。

如果两个来自各自分子束的物种发生黏着碰撞,那么,生成的配合物将在同一

个方向上以取决于两个相碰物种的质量和速率的异常的速率前进。实际上，这两个物种的质量中心在它们碰撞之前是以恒速运动的，而配合物将沿这条线连续运动。这就为表述有关产物的角分布提出了如下框架：反应在这个方向上发生，而反应产物则可有效地向各个反应物运动的方向上散射，如果指向金属原子的方向，这就可以描述为正向散射；指向质量中心的另一侧，则可描述成反向散射，如图 3－2 所示。

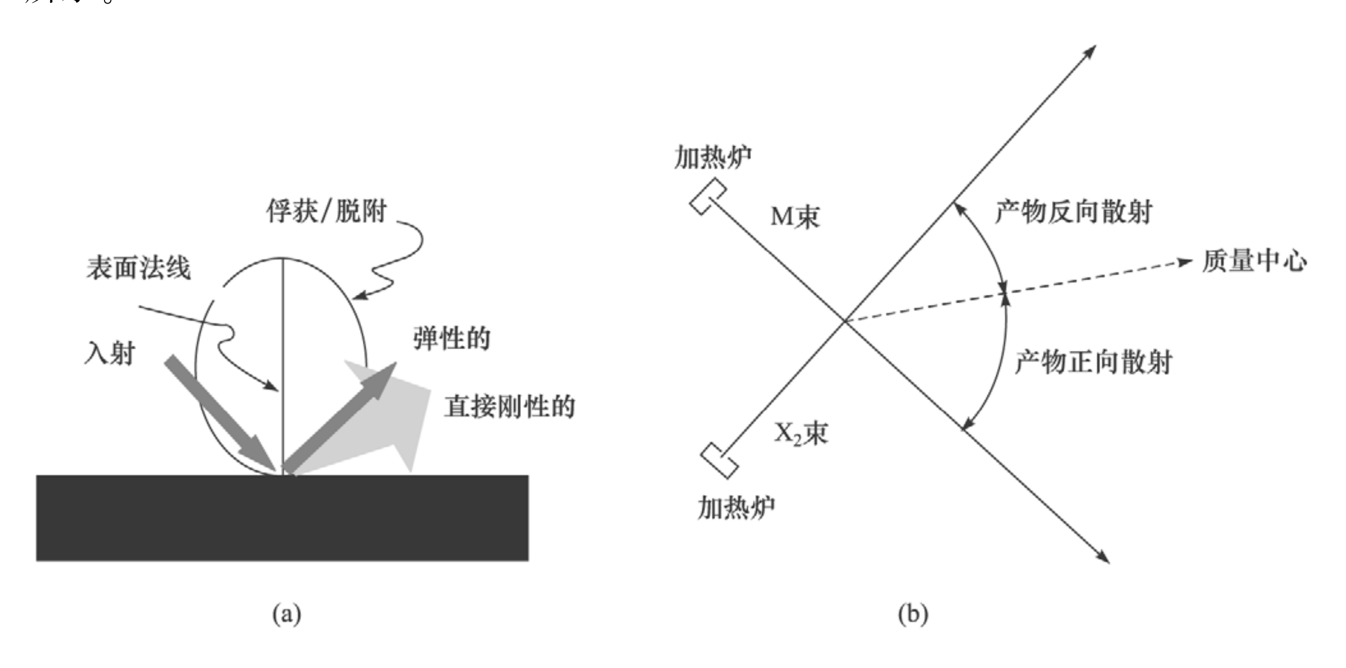


图 3－2　入射分子在表面上的散射通道(a)；交叉束 X_2 和 M 以及产物 MX 最佳方向命名的说明(b)

一个已经用交叉分子束研究过的反应是过程：

$$K + Br_2 \longrightarrow KBr + Br$$

在 M. Polanyi 利用火焰的早期工作中，曾经提出上反应有着不寻常大的反应截面，实际上发现它超过了 100 Å，同时，产物分子 HBr 是正向散射的[10]。

1940 年的理论研究获得了对机理公式化的结果：当 K 原子接近卤原子时，前者的低离子化位和卤原子的高电子亲和力相结合，引起了一个电子的转移；并从而产生 K^+ 和 Br^- Br，以后两个离子间的库仑作用力就变成决定性的。Br^- 离子为 K^+ 离子所移走，这一过程已根据电子的转移被称为“鱼叉”(harpoon)机理。这在分离达 6 Å 的情况下看起来是很可能的(为了比较，这里的两个反应物的 van der Waals 半径之和大概为 4.5 Å)。另一个 Br 原子，在以后的事件里证明确实可起验证作用，所以又被称为“旁观者剥离”机理。

与此不同，反应

$$K + CH_3Cl \longrightarrow KCl + CH_3$$

只有很小的、大概 10 Å 的截面，观察到的是产物分子取反向散射，这一般称为“反冲”(recoil)机理。

又例如，在反应

$$Cs + RbCl \longrightarrow CsCl + Rb$$

中,发现具有不同的行为,产物分子的角分布图样和以前介绍过的都不一样,而是呈绕质量中心对称定位的,这和经过几次转动周期的黏着配合物的反应物相一致。当这样的配合物解离时,最后产物的角分布将以相等并相反的冲力发生它们之间的相互反冲。

在实验室中研究气-固反应使用的分子束实验装置如图 3-3 所示。反应物的分子束由高压气体室 1 经由准直开口 2 和用齿轮传动的圆盘断流器 3,最后经由准直开口 2′被送入真空室 4 中,真空室被热喷一层由分散 Ti 组成的吸气剂并用液氮冷却,样品 5 被置于真空室的中央并可旋转,以改变投向样品的入射角 φ,由催化剂反射出来的脱附分子被送向四极质谱仪中。分子束调制技术的一种优选技术已能将信号/噪声比提高三个数量级(噪声和真空系统中残留的气体有关),对束的传送时间约 10^{-4} s,在频率为 1000 Hz 时,将对相给出相对于进入束脉冲的 35°位移。因为测定位移的精确度可以达到±1°,而可以决定常数的方法达 10^{4} s。

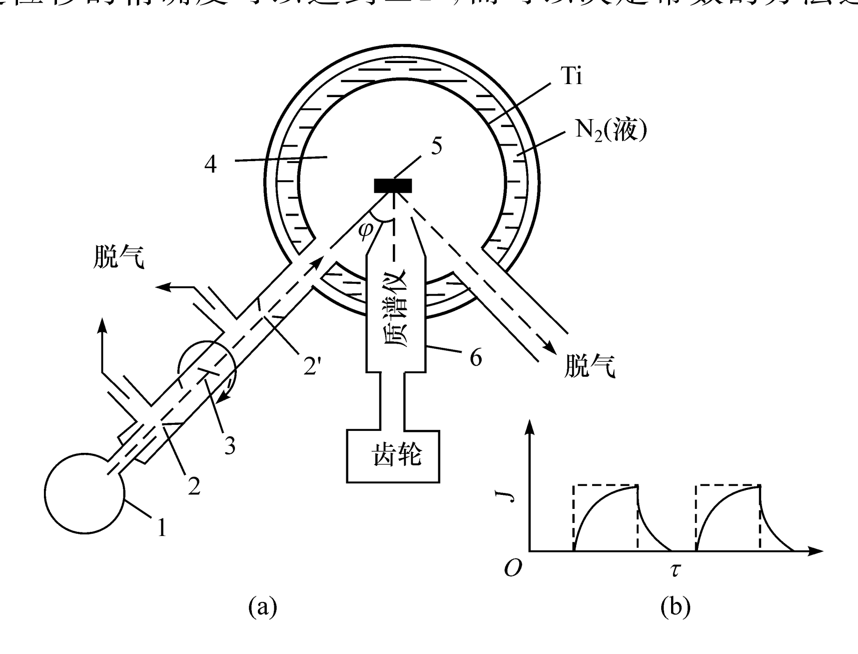


图 3-3　分子束和表面相互作用的装置图(a)以及和表面相互作用的调制分子束气流密度(I)与时间 τ 的关系(b)

1. 高压气体室;2,2′. 准直开口;3. 圆盘断流器;4. 真空室;5. 样品;6. 四极质谱仪

如果在束的调制中(或者在流动调制法中),记录的是输入信号和振幅之比以及相的位移,那么,所得特征的外形就和过程的机理有关了。现在就来考查一下,例如,单组分 A 的吸附-脱附的简单机理

$$A_{(g)} \xrightarrow{k_{ads}} A_{ads} \xrightarrow{k_{des}} A_{(g)}$$

于调制频率 ω 时,A 组分出口和进口的信号强度之比为

$$I_{out}/I_{in} = 2k_{ads}/\sqrt{1+(\omega/k_{des})^2} \tag{3-4}$$

在极坐标中

$$\varphi = \arctan(\omega / k_{des}) \quad (3-5)$$

频率特征的外形如图 3－4(a)所示。

比值$(I_{in}/I_{out})^2$和ω^2将成线性关系[图 3－4(b)]。

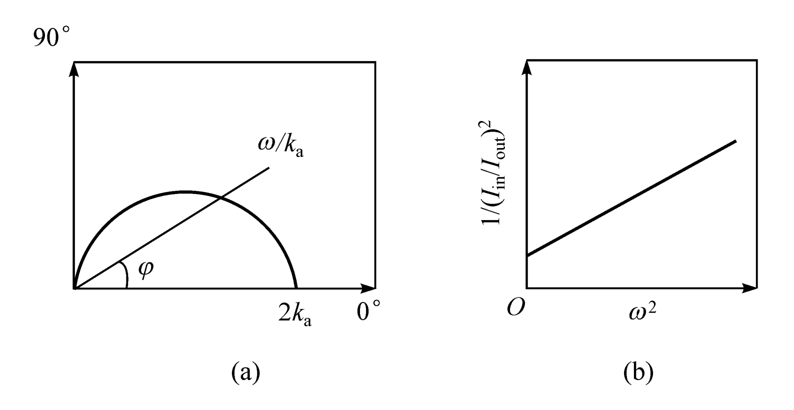


图 3－4　分子束吸附-脱附机理的特征

(a)频率特征——式(3－4)的极坐标;(b)信号和调制频率的关系

决定分子从表面脱附(在总能量的情况下),或者从表面散射的速率十分重要,为了决定速率可以利用飞行时间质谱或者速率的转动圆盘选择器。然而,为了研究分子按能量的分布,还常常需要测定散射或者脱附分子的反射角分布,Maxwell 早在 19 世纪就指出,在和表面碰撞的分子没有化学转化时,就可以观察到两个极限情况(图 3－5):镜面反射的或者吸附的分子;与表面进行着热平衡和蒸发的。以后他又指出,在完全热调节的情况下,反射(或者脱附)束的强度应该与 cosφ 成正比,这里,φ 表示相对于靶表面法线的角。

$$I = I_0 \cos\varphi \quad (3-6)$$

这就是 Knudsen 规则。

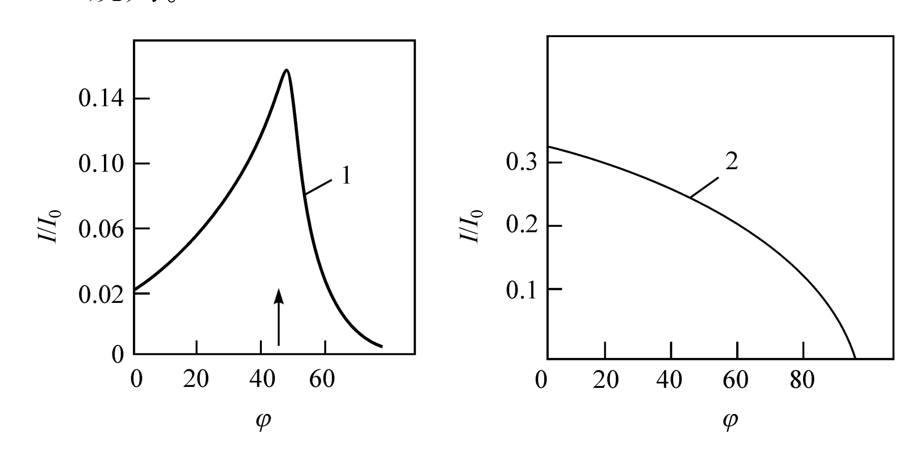


图 3－5　分子束无反应散射的两个极限状态

曲线 1. 镜面反射(箭头所指系入射束的方向);曲线 2. 完全的热调节(cosφ 规则)

在真实的实验规则:式(3－6)中,和镜面反射一样是不常遇到的,实际上观察到的常常是中间状态,这时分子处于多声子相互作用下的脱附,不可能和固体零星地交换其全部能量。中间变数一般可用下列规则来描述

$$I = I_0 \cos^n \varphi \tag{3-7}$$

该规则被认为仅是经验的，因为式(3－7)的理论基础仅适合 n 值是分数。式(3－7)中一般的高值，描述的是偏离按 Maxwell-Boltzmann 分布的脱附分子。当表面具有粗糙度时，测得的 n 小于光滑表面的指数值，n 和表面粗糙度之间的关系，已在文献[11]中做过研究。

分子束方法可以测定：①反应物分子进入反应之前在表面上的最短寿命；②和表面做二次碰撞时反应或吸附的概率(黏着系数)；③吸附和反应概率与束中分子能量的关系以及与表面温度的关系；④激发分子的减活概率；⑤反应产物中或散射束中的能量分布(平动、振动和转动)；⑥脱附和散射分子的角分布。除此之外，还可以求得速率和通入吸附质在表面上覆盖情况的关系。

2. 离子束

由前节可知，分子束技术较为复杂。此外，当速率达到 2×10^5 cm/s 时，还会受到限制[12,13]。对很轻的分子，如 CO 和 NO，分子束中物种最大的平动能(无特殊的激发方法)不能超过 1～1.5 eV。

离子束技术最主要的优点是广泛的通用性。离子和固体表面的相互作用，已在以往的多年间在全世界许多实验室中进行过研究，借助于这个方法已经积累起来的信息，已在一些综述性文章和专著中做过总结[14～17]。离子束的实验方法以及相应得到的信息取决于要解决问题的特性。其中可以归纳出以下最重要的：①固体表面的光谱学[15～18]；②固体表面的等离子体加工[19]；③多相等离子体化学[20,21]；④寻找新的控制多相过程动力学变化的方法[22～25]；⑤研究原子和分子物种与固体表面相互作用的基元动作[26]。在这些研究中，为了探索新的工艺、创立新的材料以及寻找保护结构，以避免破坏性物种气流的方法等，又反过来促进了对技术以及科学上的新的要求。

以往的离子和固体表面相互作用方面的大多数工作，它们的技术方向，决定着所得信息和整合特性并不能用于研究多相过程的基元步骤。但是，近来变得再清楚不过的是，只要采用相对简单的利用低能离子的技术就可以避开利用分子束方法来解决这些问题时遇到的困难[27]。早已知道[18]，在速度 $v \ll v_0$ [$v_0 \sim \Delta/d$, $\Delta \approx$ 0.5～5.0 a.u.(原子单位)，$d \sim 2\sqrt{2}\varphi$，这里，φ 为电子从金属的脱出功]时，原子离子和固体表面的互撞动作先于其中和，这自然就可以假定，当分子离子的能量不很大的情况下，多相化学转化的动作将先于阶联式的电子振动传递，其结果是飞来的离子将先被中和；生成的分子则被减活。如果改变一下离子束的参数——电荷符号、电子状态、按振动能级的分布、能量以及入射角等，就可以使中和获得的分子参数失去效用，并在表面上进入各种化学转化——撞碰解离、解离吸附和碰撞粉化等。

从原则上说，把生成分子、主要是电子的或者是振动的，或者仅仅是平动激发

的条件指出来，就有这样的可能性，即可以研究气体反应物活化效果中对不同自由度的贡献[28]。这种可能性是否能成功地实现，显然取决于许多因素。但是，首先要在实验中靠近研究表面的电子——振动分布的分子的参数要在宽的范围内才行；重要的还有为了记录表面转化的动作，看来所选择的过程对这样的分布也要相当灵敏。对挨近表面分子的电子——振动分布变化的尺度，显然并不困难。这只要考查一下子体系中来自真空并垂直接近表面的给定速率为 v 的离子的演变即可。

选择表面转化的通道并便于记录活化效果则是独立的课题，它的解既取决于被研究表面和碰撞对手的本质，还和多相过程中在电子——振动激发物种参与下所用动态学的概念有关，而这些概念现在才刚刚开始建立和公式化。

关于利用离子束方法以研究和固体表面的分子碰撞可能性的设想，是以靶子的电子体系迅速弛豫的概念为依据的。在离子——表面的体系中，电子传递的不可逆性乃是应用描述阶联式电子——振动传递、接着慢离子和表面相互作用的动力学方程体系的充分条件。在文献[26]中，利用已知的关于金属电子激发能以及挨近固体表面的原子物种的弛豫机理的概念，已经做出了明显的见解和评估。但是要指出的，在这个最简单的阶联式电子——振动传递模型中，不仅忽略了把挨近表面的分子失真地命名为“电子的”，而且还用转动的自由度来描述作用力。现在已对生成分子的电子——振动分布提出了一个计算公式并编成了计算程序。这里只能扼要介绍一下正、负离子和固体表面碰撞过程的特点：

接近金属表面的负分子离子的电子——振动子体系的演变，可从图 3-6 中引入的能量图来理解。负离子有一个断裂能为 0.1～1.0 eV 的弱键合的电子，与此相对应的电子——振动键的参数值很小。同时，稳定的振动能级数也不超过几个单位[121]，在振动激发能大于离子化能时，从负离子断裂的电子将按电子——振动相互作用在时间大小为 10^{-10}～10^{-12} s之间进行。接近金属表面的中和作用将按金属非充满带上弱键合电子的共轭隧道机理进行，这些离子的中和作用和碱金属原子的离子化有着许多共同之处[18]，弱键合电子的断裂会导致生成基本上处于电子态的分子，而挨近金属表面的分子的振动激发能并不大。

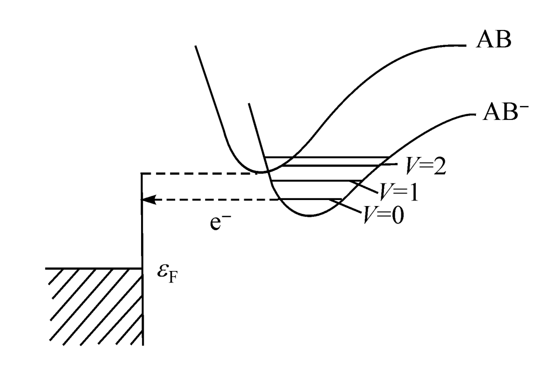


图 3-6　金属能级的能量图解以及和金属表面相互作用的分子离子 AB^- 和双原子分子 AB 的位能曲线
（斜线——充满能级；ε_F——金属中的 Firmi 能级；ε_F 以上——非充满能级；$V=0,1,2\cdots$ AB^- 离子的振动能级）

因此，慢的负分子离子束的试验可作为有关基本上是中性分子或弱激发态与固体表面相互作用的信息源。

说明挨近金属表面的正离子分子中和动作基本特点的能量图解于图 3-7 中。

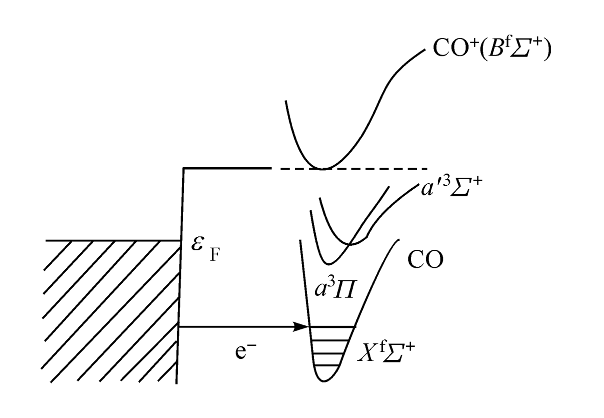


图 3－7　金属能级的能量图解以及 CO 分子和与金属表面相互作用的 CO^+ 离子的位能曲线

可见,在这一情况下中和可导致生成电子激发分子,按接近表面的程度将依次部分地或者完全减活。和负离子不同,电子振动键的参数在这种情况下可以大于 1 个单位[121]。由此可以理解,用慢的正分子离子可以作为有关带有能量等于离子位能和电子脱出功之差的激发分子与金属表面碰撞的信息源。

在文献[26]中,为了说明这种实验的可能性,研究了最简单的双电子状态的模型。此外,还考查了离子的振动分布和生成分子的联系。做出的结论是:慢的正分子离子束的实验可以用于研究电子和振动激发分子参与的多相过程,在减少束物种的正常速率的情况下,电子激发生成分子的能量就将减小,而它的振动激发能量将有所增大。因此,离子束的实验可以作为有关电子——振动激发分子在固体表面上各种转化时反应性能唯一的信息源。

研究原子离子和分子离子与表面相互作用的一个很简单而有效的方法,是以利用回旋加速共振仪,根据被研究物种在气相中浓度的减少,测定其吸附概率为依据[29],为了获得离子,应用了能量大小为 100 eV 和直径约 0.1 mm 准直电子束,后者沿作为回旋加速器的回旋计传感器的轴和强度为 H 的磁场相平行,沿途用电场强度为 E($E\perp H$)的无线电频使离子共振加速,最后落入由实验材料制成的捕集器中。共振离子的能量 E_i 和 H^2L^2 成正比,这里,L 表示从离子捕集器至电子束轴的距离,这时测定磁场强度就可以获得离子达到捕集器所需的能量。在实验条件下,密闭回旋计灯的压力降动力学可以高精确度地用式(3－8)表示

$$\ln(c_0/c)=-(\sigma_i\varepsilon+\sigma_d)ILet/V \tag{3-8}$$

式中:c_0,c——被研究物种的起始和即时浓度;

σ_i,σ_d——电子撞击以及分子离子解离的离子截面;

I——电流强度;

e——电荷;

V——反应器体积;

ε——离子吸附概率;

t——实验时间。

离子吸附概率 ε 可通过比较传感器中高频率场共振时以及无共振时的压力下降速率获得。注意到离子回旋加速共振方法和所提决定吸附概率方法相结合,在束的实验中,借助于 Auger 能谱以记录吸附物种有一定优点[30]。改变磁场的量就可以改变落入捕集器中的离子平均能量,精确度可达数百电子伏特,这时,可达能量的射域可从热的扩展到几十电子伏特,甚至上百电子伏特。此外,利用回旋计传感器以测量被研究气体的分压,还能大大提高方法的灵敏度。

二、激光方法

激光技术的迅速发展为研究分子和表面相互作用的动态学创建了一系列新的方法。借助于激光的高单色性、高灵敏度和大功率，可以：①保证反应物不同自由度的无关激发，从而可使反应向希望的方向进行；②决定和鉴定反应中间产物，按所有自由度测定气相分子的能量状态；③决定表面上激发态的寿命。

1. 鉴定气相中的物种

激光光谱已有大量综述和专著发表[32~35]，这里仅能以十分压缩的形式浏览其中的一些。

由于发明了激光，二次诞生的古老光谱方法之一乃是激光吸收光谱（LAS）。利用激光作为光源，可以显著提高光谱的灵敏度和方法的分辨率。现在，以能长期放置的半导体激光为根据，已经创立了带参数记录的光谱，光谱范围在分辨率达 $10^{-3}\ cm^{-1}$时为 4～20.5 MKM[26]。

激光磁共振（LMR）方法是在自由基的情况下，以选择激光量子能量接近于精细结构中两个能级之间的能量距离为根据的[37]，由于利用外磁场的关系，满足了吸收的共振条件。LMR 的不同变数以及和别的方法的结合已在文献[39]中做过描述。已报道以 CO_2 激光为基准的第一个方法的仪器于 1975 年建成，并用来鉴定了多相催化过程中的单原子自由基，不仅特别方便而且灵敏度也很高[40]。

一种已用于动力学研究的激光光谱称为内部共振激光光谱（IRLS），该方法的概念在于在产生的激光光带中，具有窄吸收线的物种，在激光的共振器中占有很宽的断面[41]。激光的活性介质（为非均一的染料及其他活化的玻璃）的参数是这样选择的，即使其中光的强化为镜面上的，而不是为研究物质上的能量损失所补偿。方法和一般的吸收光谱很类似，但是带有很长的、达到 10^5 M 的光学路径，而且这样的长度已在几何尺寸不大的反应器中实现[41]。借助这一方法，首先研究了振动——激发自由基 $\cdot NH_2$ 的多相和均相的减活[42]。

激光——诱导荧光（LIF）是以激光激发原子和分子的电子——振动态为依据的，随后通过观察由这些激发态发出的荧光，这一般要在激光辐射传播的法线方向上观察（图 3－8）。令激光的波长为 λ_L，被调谐到分子传递 $E_i \rightarrow E_k$ 的吸收上，每秒在径路为 ΔX 上吸收的光子数为

$$n_{abs} = N_i \sigma_{ik} n_\Delta \Delta X \tag{3-9}$$

式中：N_i——能够吸收能量的分子浓度；

σ_{ik}——吸收截面；

n_Δ——入射的光子数。

每秒通过荧光 E_k 能级上发射的光子数

$$n_{Flu} = N_{kk} \times A_k = n_{abs}\,\eta_k \tag{3-10}$$

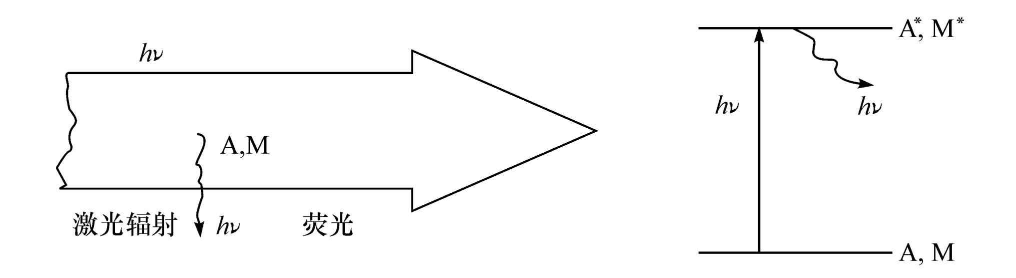


图 3-8 激光——诱导荧光的原理图

A 表示原子；M 表示分子

式中：A_k——瞬间传递的总概率；

$\eta_k[=A_k(A_k+R_k)]$——传递的量子效率；

R_k——无光传递的概率。

于 $\eta_k=1$ 时，在稳定条件下，通过荧光每秒辐射的光子数等于每秒吸收的光子数；方法的灵敏度取决于光电倍增器阴极选用辐射的可能性。如果激光波长 λ_L 选择在辐射物种吸收光谱线的范围内，那么，荧光的总强度 $I_{Flu}(\lambda_L)\propto n_L\sigma_{ik}N_i$ 将作为 λ_L 的函数记录下来，所得光谱将有吸收谱的外形而被称为“激发光谱”。由于有极高的灵敏度[43]，激发光谱可以成功地用于记录浓度很小的自由基以及寿命短的化学中间化合物[44]。了解利用(LIF)测定低浓度，可以得出有关反应产物按状态 $N_i(\nu''_i,J''_j)$ 的详细信息。确实，如果激光的辐射能连续地调整到 2 个不同的吸收传递 1→k 和 2→m，那么，荧光信号的比：$n_{1,Flu}/n_{2,Flu}=(N_1/N_2)(\sigma_{1,k}/\sigma_{2,m})$ 将和密度布居的比 N_1/N_2 以及吸收截面的比成正比。因此，相对布居 N_1/N_2 就可以直接由已知吸收截面测得的信号获得[74]。

用于具有很高荧光效应的分子的方法。根据荧光带光谱以及存在相应的可调激光器已具有精确的数据，为了决定量子态的相对布居，对振动光带还必须精确知道 Frank-Condon 因子以及对旋转线知道 Heitler-London 因子。所有这些大大地限制了目的物的环境，包括应用 LIF 方法。然而，它十分灵敏，达到约 $10^6\ cm^{-3}$[35]，同时还有很高的空间和时间分辨率。理论上用来研究体相可以达到 λ^3，而时间分辨率甚至可达 10^{-12} s[35]。

还常常利用 LIF 和别的激光方法不同的组合[34]。例如，把吸收样品置于激光共振器内或者研究由辐射引发的第二个激光的荧光，后者可以精确鉴定由第一个激光引发的荧光产生的分子的状态。

灵敏度和通用性最高的方法是多光子离子化(MPI)[45]。在该方法中，在某种激光脉冲作用之下，可以发生激励的量子传递，形成在高位态上的快共振激发的原子或分子并由此离子化。多光子离子化方法的原理图示于图 3-9 中，在这一过程中产生的原子或分子的离子，一般需借助质谱仪记录。当利用 MPI 时，对研究物种裂解的能级图表征和速率并无限制，因为多光子离子化的信号和激光辐射波长的关系，仅取决于研究分子的能级布居，根据这一关系就可能计算出分子按内部状

态的分布。有关MPI方法的详细理论和所有可能的应用已在文献[33]中做了说明。在Eaera及其同事们的工作中[46]，则是首先利用多光子离子化方法研究了氢在铜单晶各个晶面上脱附后的再结合作用。

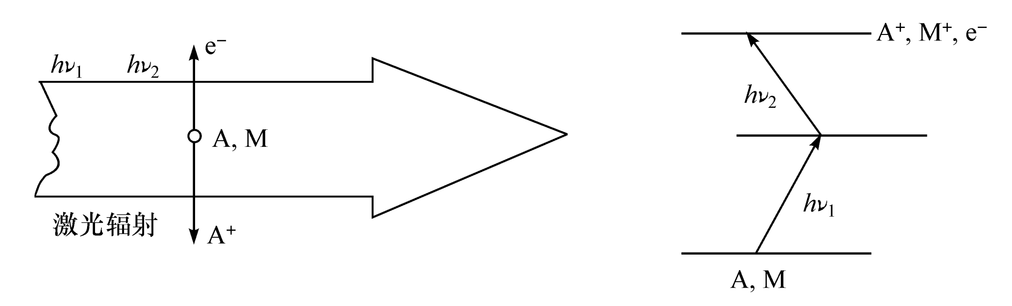


图 3-9　多光子离子化方法原理图

许多激光的研究方法，诸如，组合散射活化光谱法(CSAS)[47]、光声光谱法[42]、多光子激发法[48]、高分辨率多普勒激光光谱法[49]等，还可用来研究气体-固体界面过程的量子动力学。这里，引入扩大了的表(表3-1)以对比取自文献[35]中综述文章的不同激光方法。

表 3-1　一些激光光谱方法的特性比较

参　　数	LAS	IRLS	LMR	LIF	CSAS	MPI
时间分辨率/s	10^{-6}	10^{-6}	$10^{-2,-3}$	$10^{-8,-9}$	10^{-8}	$10^{-8,-10}$
空间分辨率	1 mm	1 mm	1 mm	10^{-6} cm^{-3}	$10^{-5,-6}$ cm^{-3}	10^{-6} cm^{-3}
灵敏度/cm^{-3}	$10^{12\sim13}$	$10^{8\sim10}$	$10^{8\sim10}$	$10^{6\sim10}$	$10^{13\sim14}$	10^3
光谱分辨率/cm^{-1}	0.03	0.03	$10^{-2,-4}$	10^{-3}	$10^{-2,-3}$	10^{-3}
光谱范围/MKM	0.2～10	0.4～3	4～2000	0.2～1	红外区	0.2～1

研究简单分子，诸如，N_2、H_2、O_2的高灵敏激光方法，如LMR、MPI，要求在真空紫外区激发，这是实验难以达到的。在由电子束诱导的荧光方法(EBIF)中就不存在这一困难，这里，激发和离子化都是通过电子束实现的，电子——激发的分子发出荧光和由荧光光谱给出有关电子——激发态的信息。激烈分子的光谱对说明EBIF光谱和对LMR及MPI一样，应该说已是众所周知的了。但是，目前的EBIF方法还仅在N_2分子中采用。

应用Fourier的红外(IR)荧光光谱是表征激发状态的一种辐射发射，已被用来鉴定在Pt上CO氧化产物中CO_2的振动和转动能级[51]。

进一步改善所述鉴定物种的方法，可以决定的不仅是分子的振动和转动的量子态，另外还有“平动的”温度——按每种状态速率的分子分布——按照光谱线多普勒加宽的每根线，多普勒效率包括在分子传递频率和运动关系之中：

$$\nu = \nu_0(1 + v/c) \qquad (3-11)$$

式中：c——光的速度。

当样品中有分子的同位素分布时，光谱线的外形可用Gauss函数表示出来

$$S(\nu) = S(\nu_0)\exp\{-\ln 2[(\nu-\nu_0)/(\Delta\nu)_d]^2\} \tag{3-12}$$

式中：$2(\Delta\nu)_d$——多普勒宽度，仅取决于平动温度 T_t

$$(\Delta\nu)_d/\nu_0 = 2\sqrt{(2R\ln 2)}/c(T_t/M)^{1/2} \tag{3-13}$$

按照光谱外形范围内数量的大小，多普勒宽度$(\Delta\nu)_d$ 约为 0.1 cm^{-1}（T_t 从 300～1000 K）。这时，值$(\Delta\nu)_d$ 对获得线的外形必须是使试验的激光有线宽约 0.01 cm^{-1} 或更小。

2. 研究表面

在许多工作中常常用激光方法研究吸附物种中特定化学键的选择激发，利用此法研究物种的选择激发时实验上的困难主要是热效应太大，在和选择激发一起迅速加热时，一般都会引起表面上的热脱附和热反应，激光-增强脱附可用来决定表面过程的动力学常数[52]。为了消除热效应，常常使用脉冲激光或者应用的催化剂具有很好的导热性(例如金属)。

为了显示利用激光时选择激发的困难性，可以先进行一些简单的计算。假定每一个光量子可把吸附分子激发到振动-激发态具有的概率等于 1，振动量子的能量大小约为 0.1 eV＝1.6×10^{-18} J。如果必须有，哪怕只有 1‰的激发分子，而振动能的弛豫时间为 10^{-8}～10^{-10} s，那么，在 1 cm^2 表面上就应该从激光辐射获得 16 W 至 1.6 kW 的功率，这时光的热激发就很强，甚至可以使金属蒸发，更不用说吸附的物种了。

现在来介绍一下有关表面上激发态寿命的测定问题。

常常有关于根据 IR 光谱谱线宽度 $\Delta\nu$ 以决定寿命 $\Delta\tau$ 可能性的问题。按照 Heisenberg 测不准原理，自然的或辐射的线宽 $\Delta\nu_{rad}\sim h\Delta\tau$，这里，$h$ 为 Planck 常量。然而，光谱线的宽度主要取决于外界的原因：在气相中——多普勒宽化，在一般情况下，$\Delta\nu\gg\Delta\nu_{rad}$，甚至在气相中产生的相位差也能引起光谱线的宽化。

在表面上，IR 光谱线的宽度要比在气相中的大很多，如 C ═O 的振动谱带在吸附层中要小 10^2 倍。如果能分散开因表面非均一性而引起的振动谱带的宽化，那么各个线的“洁净的”振动宽度就可以用来度量从吸附分子向固体传递能量的速度。在表面上，宽化 $\Delta\nu$ 的基本机理有：局域振动之间的相互作用；局域振动和晶格声子的共振；从固体中激发的电子-空穴对的瓦解；振动产生的相位差；固体中引起的振动以及缺陷的散射等[53]。

振动线的实验宽度可以利用 IR 光谱来决定，一般的 IR 光谱仪具有的分辨率 $\Delta\nu$＝1～5 cm^{-1}。灵敏的方法 LEED(低能电子衍射)有更低的分辨能力——线宽 $\Delta\nu$＝30～50 cm^{-1}。近年来，前苏联科学院化学物理研究所和光谱研究所开发出了一种研究吸附在金属表面上的分子振动光谱的新方法，称为表面电磁波法(SEMW)[54]。作为激发源利用了激光辐射，借助衍射以一定的角度射向表面(图 3-10)，沿表面掠过的光波为吸附微粒所吸收。该法与原有的高灵敏度方法

LEED 以及独特的 X 射线衍射方法联用，借助 SEMW 方法，已成功地测定了吸附在单晶钨上的氢的光谱[55]以及吸附在面积约 1 cm^2 的光滑 Al_2O_3 上的甲烷的光谱[56]。

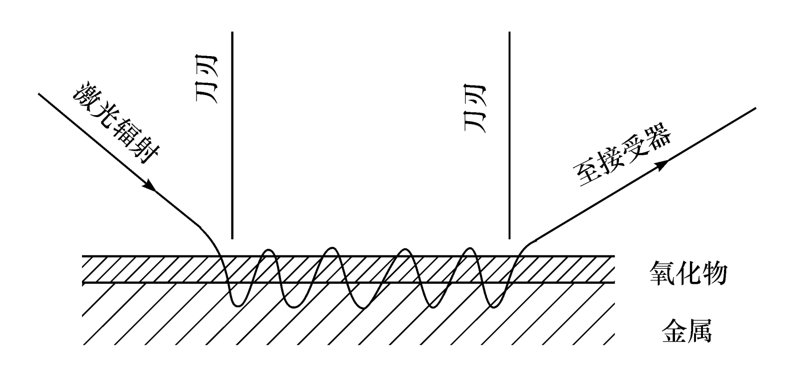


图 3－10　吸附质的 SEMW 法 IR 光谱研究原理图

为了决定表面上激发态极短的真实寿命，近年来，开始利用皮秒（$ns=10^{-12}$ s）激光的脉冲技术（参见文献[57,58]），在典型的实验中，样品由激光脉冲（如钕）辐照连续处理若干皮秒，并用激光器立时或者激光闪光之后向前探测。

三、研究激发分子减活的射流法

现在已有多种射流方法用以研究激发分子在固体表面上的减活。研究激发分子多相减活的射流装置包括下列单元：激发分子源；可以用任何方法改变气体和被研究表面接触时间的反应器；可以记录激发分子浓度的池子。这时就可以研究浓度和敷涂被研究物质反应器的表面接触时间、温度以及压力的关系。借助这个方法，被研究反应物的浓度和时间的关系，即可通过测定一般为圆筒形反应器沿轴各点处的浓度获得。但实验必须在稳定条件下进行，为此，反应气体应迅速沿反应管加压冲过。

因此，射流方法可能在允许的空间范围内测定反应物的浓度以及决定激发物种多相减活的速率常数。在实验中，可以利用圆截面直径为 16～60 mm、长度为 20～200 cm 的玻璃或石英管，在标准空速为 10^3 cm/s，过程的特征时间约为 1 ms 的条件下操作。用于动力学研究的所述反应器的尺寸，受到必须保持单维流向的限制，与此相关，还受到研究压力的限制。后者一般只能为 50～1000 Pa。为了消除系统误差，在测定激发物种减活的速率常数时，就需要很高的精确度来测定反应物的送入速度[59]。

有多种原因可以引起单维流向发生偏离，其中特别是压力的黏度梯度和沿反应管的浓度梯度。这些效果可以引起显著的逆向扩散，也就是和激发物种流向相反的扩散。可惜的是在消除这些效果时，对气流速度 u 就会有相反的要求。并因此对速度要求有一个最佳值。但这却不总是容易做到的，因为除上述限制之外，还有和研究体系性质有关的别的限制。尽管可以忽略逆向扩散的条件：这可由 $Dk/u^2 \gg 1$ 来决定，其中，D 为激发分子在本身气体中的扩散系数；k 为减活的有效

一级速率常数，在这种情况下，有效速率常数可由式(3-14)决定。

$$n = n_0 \exp(-kt) \qquad (3-14)$$

式中：n_0——无研究物质时反应器出口处激发物种的浓度；

n——即时的浓度。

如果体相过程可以忽略不计，那么，减活的速率常数就是反应器中激发分子寿命的倒数，而后者则取决于反应器的大小和表面一次碰撞时的失活概率 ε(调节系数)以及激发分子的扩散系数。

因为类似的研究目的是根据有关减活有效速率常数的数据来确定调节系数 ε 的，所以必须首先研究激发分子在气相中的传递过程，同时第二，研究挨近固体表面(边界条件)的激发分子的行为：在迅速扩散的极限条件下，激发分子的多相减活(动力学区)成为速率控制步骤。这样一来，ε 的计算就可以简化了。在这种情况下，扩散将使激发分子沿反应器截面的浓度变得等同。同时，它的减活速率也可以用已知的、由分子动力学理论获得的关系式和与表面的碰撞数联系起来

$$V\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -\varepsilon S n \bar{v}/4 \qquad (3-15)$$

式中：V——反应器的体积；

S——反应器的表面积；

$\bar{v}$——激发分子的平均热速度。

将式(3-15)积分，可以得到

$$n = n_0 \exp[-(S/V)(\varepsilon \bar{v} t/4)] \qquad (3-16)$$

由此可得

$$k = S/V(\varepsilon \bar{v}/4) \qquad (3-17)$$

在圆筒形反应器中，扩散和多相减活(扩散区)速率可比的情况也已在文献[60,61]中进行过考查。应用圆筒形反应器，特别是在研究金属上的减活时并不总是方便的。

测定金属线表面上调节系数的实验，可按下述方法进行。在长度一定的圆筒形反应器中，制成或涂上能使激发分子稍微减活的材料，沿反应器轴引入呈圆筒形的被研究样品，在反应器进口，借助微波放电或热源维持浓度恒定的激发分子，而在反应器的出口，测定与样品长度有关的激发分子辐射的相对强度[61]。

考虑到根据相对信号强度随样品长度的变化就能计算出调节系数的值，反应器由两个部分组成：第一部分是同轴圆筒；第二部分才是圆筒形的反应器。计算反应器第二部分中的减活速率常数已做过很好的工作[60,61]。激发分子浓度和长度的关系可用幂级数描述，后者则是由反应器材质决定的。在反应器第一部分中的减活同样也按指数规律进行。这里，反应器出口处相对信号强度与引入反应器的样品长度的关系可用下列关系式描述

$$I_1/I_2 = \exp[-(k_1 - k_2)(t_1 - t_2)] \qquad (3-18)$$

式中：k_1——反应器第一部分中的减活速率常数；

k_2——反应器第二部分中的常数；

(t_1-t_2)——按反应器同轴送入的圆筒形样品的长度的变化。

从可变的长度转移到可变的时间，气体和样品的接触时间可按公式 $t_i=l_i/u$ 来计算，这里，u=气体的速度，这样，可得

$$l_1/l_2=\exp[-(k_{1,\mathrm{Eff}}-k_{2,\mathrm{Eff}})(t_1-t_2)] \tag{3-19}$$

如果已经知道 $k_{2,\mathrm{Eff}}$，那么，根据实验中测得的信号相对强度，就可以算出 $k_{1,\mathrm{Eff}}$，同时因此，表面上的调节系数也被研究了。k_{Eff} 和 ε的关系，可以解流动于两个同轴圆筒间气体中的振动-激发分子物料平衡方程求得

$$D[\partial n^2/\partial\gamma^2+(1/\gamma)(\partial n/\partial\gamma)+\partial^2 n/\partial x^2]=U(\gamma)\partial n/\partial x \tag{3-20}$$

相当于内、外圆筒表面上的边界条件有如下形式

$$D_0(\partial n/\partial\gamma)_{r=r_0}=\varepsilon u_0 n/4;\quad D_1(\partial n/\partial\gamma)_{r=r_1}=-\varepsilon u_1 n/4 \tag{3-21}$$

式中：γ，x——径向和轴向坐标；

r，r_0——内和外圆筒的半径；

u——气体流速；

D_0，D_1——内和外圆筒温度下气相中的激发扩散系数。其中径向扩散系数关系是和由于反应器内、外圆筒温度不同所产生的温度剖面联系在一起的。

文献[62]的作者们在考虑了轴向和径向扩散速度剖面和正确边界条件的温度剖面的基础上，提出了不同于 Semenoff 等[63]以前提出的计算调节系数的方法。注意到这种用来测定调节系数的反应器和简单的筒形反应器相比，还可能在较广的范围内应用。另外，由于金属可用通电流的方法加热，这就有可能在更洁净的表面上进行类似的实验。

因此，根据实验测得的激发分子的减活速率常数就可以用预先给定的精确度来确定相应的调节系数 ε，所以 ε 的精确度是由速率常数的精确度决定的。因为 ε 和 k 之间的关系是非线性的，误差 Δε 不仅取决于 Δk，还和 k 本身的值有关。利用组合电阻的近似公式，可以获得 Δε 和 Δk 的关系式

$$1/k=1/k_d+\alpha/\varepsilon \tag{3-22}$$

式中：k_d——减活速率的扩散常数；

α——常数。

将式(3-22)微分，就可以获得调节系数的相对误差和速率常数之间的关系

$$\Delta\varepsilon/\varepsilon=[k_d/(k_d-k)]\Delta k/k \tag{3-23}$$

由式(3-23)可见，在动力学区，即在 $k\ll k_d$ 时，$\Delta\varepsilon/\varepsilon\approx\Delta k/k$；在扩散区，这时，$k\approx k_d$，值 $k_d/(k_d-k)$可以大大地大于 1，同时，确定调节系数的精确度迅速下降。评价确定 $\Delta k/k$ 的精确度，已在文献[48]中给出。在小的减活速率时(动力学区)将会给出约 10‰的精确度；在大速度时(扩散区)，精确度约 20‰。

应用射流方法以研究激发分子的多相减活，首先取决于可利用有效的激发物

种源以及测定其浓度的灵敏方法。作为源一般利用的是微波放电，而对激发分子浓度的记录则可利用光学滴定方法[59]、顺磁共振波谱、激光磁共振、光学分光光度计以及质谱仪等。

最后应该指出的是，射流方法可在无法应用分子束的情况下，用来研究激发分子多相减活的动力学，但这主要属于调节系数不大的情况。

第二节　表面结构的原位表征方法

一、无空间分辨技术

在压力（$p>1$ mbar）条件下，只有很少几种原位技术可用来检测速率振荡中的表面状态。在大多数的这些研究中，只有直接地通过差动泵质谱仪或气体色谱仪测定分压，以及间接地用热电偶或黑体辐射[65]测定由反应热引起的温度变化，从而追踪反应速率中的振荡变数。

吸附质覆盖度的变化可以通过使用 Kelvin 探针的功函数测定检测。这个方法是非破坏性的和高灵敏的（分辨率约 1 meV），但是，对吸附质的本质却并不特效[66]。Fourier 红外光谱（FTIR）常常被用于压力下的研究，因为通过特征振动的损失，对分子吸附质，如 CO 或 NO 很容易鉴定。但是另外，对原子吸附质在波长范围内，却由于实验上的限制，是典型模糊不清的。最近才引入一个检测担载型 Pt 催化剂振荡速率中催化剂本身状态振荡变化的方法，那就是原位 X 射线衍射法[67]。在这一情况下，使用的方法涉及催化剂处于 $CO+O_2$ 的周期性氧化和还原之中。最后，还有一些别的很少被应用的技术，如椭圆光度法[68]、固态电位法[69]等。最后一个技术已被用于 CO 在固体电解质 Pt 电极上电化学氧化中直接检测活性氧。

在单晶实验的低压条件下，已有许多有效的原位技术。但是，这里由于高能电子对敏感吸附质有破坏作用，使用如 Auger 电子能谱通常并不适用。但是，在低能时，由于电子对吸附质只有破坏性不大的干扰，这就允许使用低能电子衍射（LEED）作为一种原位技术来检测速率振荡中催化剂的结构变化。因此而获得的结构信号对于澄清 CO 在 Pt 单晶表面上催化氧化中速率振荡的机理是很重要的[66,71,72]。

X 射线光电子能谱（XPS）作为一种鉴定催化剂上原子氧的不同状态的原位方法，已在 $Pt(110)/CO+O_2$ 体系中做过显示[73]。最近，由于对速率振荡的单晶研究，已在 $Pt(100)/NO+CO$[74] 和 $Pt(210)/CO+O_2$[75] 等体系中使用了 FTIR 方法，从而使原位技术的范围也已有所扩展。

二、空间分辨技术

通常所有振荡反应都是和形成空间瞬时花样联系在一起、并同时获得的。已对高和低压研究发展了不同的空间可分辨技术。在高压下（$p>1$ mbar），当反应是非等温的，红外热谱是一个通用的对热-浓度波花样作图的方法，温度的分辨率

约 1 K 和空间分辨率约 100 μm[76]。在低压下,实验是在大块单晶上进行的,这个技术由于等温反应条件的关系已不再适用。但这已有多种覆盖不同长度范围、从宏观花样到接近原子分辨率的技术开发出来。

在第一个空间分辨的单晶研究中,Pt(100)/$CO+O_2$ 体系中的化学波已通过经由表面的 LEED 光束的简单偏转,用一个 Helmholtz 线圈测定不同点的强度变化检测出来[66,77]。这个方法的瞬时和空间分辨率(0.5 mm)肯定更受到限制,同时,扫描 LEED 将马上会被今天通用的技术,即众所周知的光发射电子显微镜(PEEM)所取代[78]。这一方法虽然早在 1930 年就已开发出来,但是它却在表面科学研究中几乎被遗忘,一直到发现它和振荡表面反应一起才重新被引起注意。

PEEM 是以光电子的产生依赖于局域功函数的灵敏度的原理为依据的。如果样品被正好高于光电子激发阈值的光子辐照,这时在对发射光电子侧向作图时就会得到一些局域变化的功函数图。在今天使用的和由 W. Engel 开发的模型中,PEEM 仪器可以产生典型的约为 0.2 μm 的空间分辨率[78]。

在若干方面类似于 PEEM,但却是利用一个 LEED 的点对表面作图的一种方法是由 Bauer 和 Teliops 开发的低能电子显微镜(LEEM)[79]。这个技术的优点有 100~1000 Å 的高分辨率和对表面结构及地貌有极高的灵敏度。另一个类似于 PEEM 的有关技术是可以对局域功函数的变化作图,但它具有高的分辨率和明显不同的机理,那就是镜面电子显微镜(MEM)[70,80]。所有这些技术都已被用作原位方法来详细研究 Pt(100)/$CO+O_2$ 化学波的前沿传播[80]。不同的显微镜技术还应该提到反射电子显微镜(REM),这一技术已被用作一种外在的方法,以研究反应-诱导的变化。这是在小 Pt 单晶球上(0.2 mm)研究振荡反应中发现的。

所有上述谈及技术的画像结构还都是宏观的,也就是说,长度范围的量级是微米以上的。引入场电子显微镜(FEM)和场离子显微镜(FIM)作为原位方法才有可能在微观水平上对振荡表面反应进行研究[81,82]。在这些实验中,分辨率达到了 10~20 Å,但是这些方法还都存在一些复杂之处,这主要由于瞬时分辨率的限制。扫描隧道显微镜(STM)以往一直没有被用作一种原位方法来研究振荡反应,仅外在地在 CO 于 Pt(210)上催化氧化中用来显示反应-诱导底物的变化[83]。

三、原子尺度的实验

PEEM 和相关技术只能给出介观(>1 μm)级的分辨率,而场电子和场离子显微镜则有可能提供接近于原子水平的分辨率。FEM 用于原位工艺以追踪振荡表面后果的第一个实验是在 Block 和 Nieuwenhuys 的工作中显示出来的[81,82],他们在 CO 于 Pt 场发射尖端(FET)的催化氧化中,在 10^{-4} mbar 的范围内完成了振荡行为的考查[83]。观察到周期性膨胀和氧与 CO 覆盖面积浓度的周期性变化,达到了约 20 Å 的侧向分辨率。他们还和他人进行过类似的实验[81],应用 FEM 研究了 Rh 场发射尖端上 NO 用 H_2 和 NH_3 催化还原时的振荡行为[84,85]。

如果反应气体本身可用于表面成像，那么，FIM 也能被利用[85]。例如，NO 在 Pt 上的 $NO+H_2$ 振荡反应中就是被用作气体成像。如果成像气体是产物分子，那么 FIM 还能直接用于催化活性位的成像，这已在 Pt 上的 H_2+O_2 的反应中显示出来。有意义的是这里的两个物种 H_2O^+ 和 H_3O^+，通过质谱以及形成时出现的电位都被鉴定了出来[87,88]。值得指出的还有，这个反应只是在场发射实验中才指出了振荡行为，而在这以前，在宏观的 Pt 单晶晶面上从未发现过这一现象。在图 3－11(a)中，于 300 K 原位记录的 FIM 像，显示出绕场发射尖端中心(100)晶面反应区域的振荡膨胀和收缩[88]。在 FET 实验中显示振荡行为的 Pt(100)的定向，在可比的 $10^{-6}\sim10^{-4}$ mbar范围内的反应条件下的 PEEM 实验中，发现只有稳定的花样[88]。这种差别已经归结为只是由于 Pt 的 FET 上不同定向之间的偶合效应造成的。

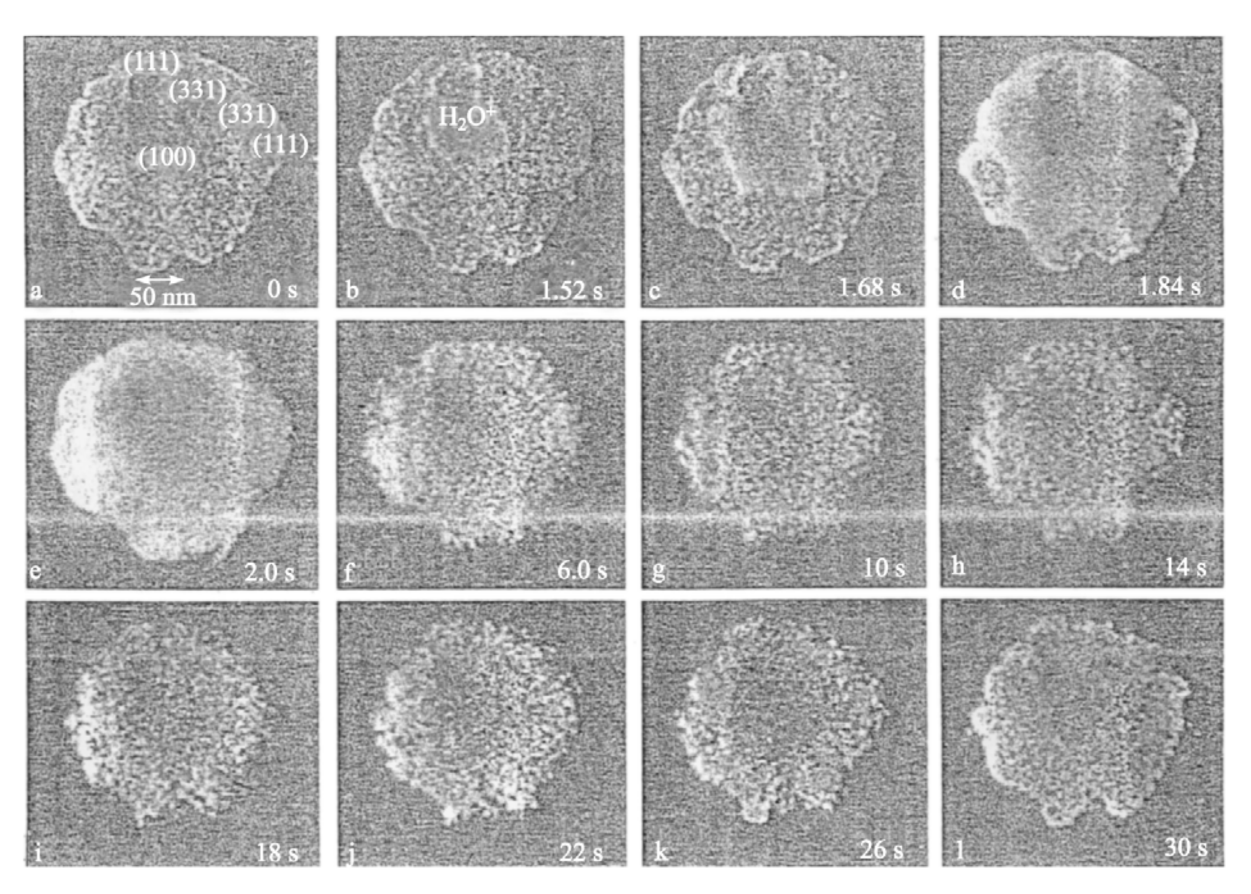


图 3－11　由半径 180 nm 的铂尖端于氢催化氧化的恒定的条件下，获得的场离子显微镜图

300 K，$p_{H_2}=6\times10^{-4}$ mbar；$p_{O_2}=5\times10^{-4}$ mbar

成像气体：反应时生成的 O_2 和 H_2O

在和平坦单晶表面进行比较时，场发射实验显示出许多重要的差别。例如，①电场的影响；②表面结构的非均一性；③体系不大。这包括通过扩散的偶合以及可能的热涨落的强烈影响。关于结果的表示方法，最重要的问题涉及场的影响，因为它是众所周知的能改变脱附、反应、扩散以及极性分子气体冲击速度的强场。电场影响不含糊的显示是用 FIM 考查 H_2+H_2O 体系在 Pt 上的振荡时获得的，因为

这时没有观察到净化学反应在进行[89]。另外,通过数学模拟还指出,在这样的体系中,振荡可归结为场效应[89]。但是,由于这些十分乱真的效应,已有若干个场的影响并不那么重要,甚至可以是完全忽略不计的体系。

相对于PEEM的结果,那么,场发射实验显示了两个明显的差别:第一,在大多数情况下,前沿速度相当的小;第二,反应前沿显示出几乎成原子尖的界面。后一个结果只能用反应-扩散前沿理论得到满足,如果吸着物种之间的吸引-排斥相互作用能修饰扩散的话。这是因为导致扩散上升的吸着物种之间的吸引作用对在这些体系中形成接近于原子尖的界面是能够加以考虑的[149]。

四、微观结构

在水力学上的不稳定性中以及类似地,在反应-扩散体系中,已知道边界条件能明显地影响到花样的形成[90]。根据体系的大小,可以选择某种空间-瞬时形式,而且化学波的传播能够通过窄通道的间隙被压缩。同时,化学波路途上的阻碍还能改变它的行为[91]。利用光电平版画工艺,表面反应是研究这种受限制体系中化学波行为的一个很方便的途径。然而,在受控制的方法中,能影响花样形成的别的方法都会改变介质本身的性质。但在表面上,这种可能性,通过淀积能和底物形成合金的一种金属就能够实现。这两种修饰空间-瞬时花样形成的方法都已在最近的一组单晶实验中显示了出来。

通过光电平版画工艺,在Pt(110)表面上淀积Ti面罩,在$CO+O_2$反应中将限制在未覆盖Ti的面积中形成花样,而Ti膜本身实际上是惰性的[92],正如图3-12中由PEEM显示的像所示,这个工艺允许观察到在均匀介质中没有的新



图3-12　显示为Ti/TiO_2面罩部分覆盖的Pt(110)表面上螺旋波形成的PEEM图像

效果。在类似的CO+NO在Pt(100)上反应的实验中指出，活性位大小的变化可以引起局域的振荡频率高达2倍以上的变化。使用微平版画工艺，将Pd淀积在Pt(110)表面上的实验显示出，被Pd覆盖的面积在CO催化氧化中对裸露的Pt(110)表面能够起到提供CO的作用[93]。

通过把金以亚单层覆盖地淀积在Pt(110)上，在表面与$CO+O_2$反应时可以形成与花样有关的某些性质，即氧的黏着系数和CO的扩散常数将被修饰，这样一来，就会观察到不同于非合金化Pt(110)表面的特性[94]。

第三节　原位瞬(过渡)态催化研究[122]

由于催化作用发生在活性催化剂的表面上，因此为了了解多相催化作用的真实本质，严格地说，应该在催化剂的工作状态下来考查它的表面性质。不仅如此，正在工作的催化剂表面上各反应部位上吸附物种的行为，最好要用同位素方法在工作条件下来研究。在这样的情况下，不仅是反应径路，还有总反应的各分步的反应速率才能估算出来。同时，那些能在催化剂表面上吸附、而又不参与反应的外来物质也可以因此鉴定出来。在许多多相催化的情况下，小量的毒物可以抑制反应速率；一些助催化剂却能明显提高催化剂的反应能力。在有些情况下，催化剂的寿命有着十分重要的意义，特别是工业用催化剂。这些毒物、助催化剂的作用本质，以及催化剂的寿命都可以利用同位素通过原位瞬态方法进行考查。

适用于反应条件下研究催化剂的任何技术都可用于原位瞬态的研究。例如，IR光谱能用来追踪标志物种；从原位全反射偏振荧光EXAFS光谱能获得有关工作催化剂表面的信息[95]；气相色谱技术可广泛用于研究反应条件下吸附物种的动力学行为；瞬态法还能对催化剂和反应器设计提供重要信息，这对化学工程来说无疑也是有帮助的。

在多相催化的许多情况下，催化剂表面上的物种异常活泼，而其浓度却又非常之小，甚至难以用光谱方法检测；需要开发分辨率高的高灵敏技术，以检测催化剂表面上不同活性位上的吸附物种。另外，催化剂表面上的各种活性位，如阶梯、纽结以及缺陷的本质也应该和催化剂表面相联系来进行研究，这些在催化中的特殊活性位需要更加详细的研究，这对鉴定多相催化中活性位的真实本质是重要的基础。在这方面，利用扫描隧道显微镜研究固体表面结构的近代成就，无疑将提供更多有关催化活性位本质的信息。

总而言之，为了了解一个催化反应以及催化剂的作用本质，如前反复阐述过的那样，需要利用各种各样的表征手段，特别是能在催化剂工作状态下采用的一些方法。这里，对多相催化过程来说，显然，动力学研究最具特色，可以提供最直接和最有说服力的信息。因此，如在第二章中描述催化动力学理论发展的过程那样，这里也将对研究动力学的方法，就其发展过程做简单介绍，并在此基础上介绍两种最新

的和最重要的原位瞬态动力学研究方法。

一、引言

动力学研究的焦点在于选择合适的速率表示式以及确定所含未知的速率参数。为了获得这些信息,稳态的和(或)瞬态的实验都能提供这些信息,但如前所述,稳态实验仅能对动力学给出总括的描述;瞬态应答方法较之经常使用的稳态测定,由于体系被突如其来的、或者周期性地改变温度、压力、组分或者流速的干扰,可望对真正的反应机理提供更加多而详细的信息[122]。但是,为了简化应答上的分析,必须应用很好限定的力函数(forcing function)。迄今为止,已经使用过的输入信号有矩形阶梯函数、矩形脉冲、舷梯函数和正弦振荡等。对反应机理来说,催化反应器的动态应答对一个或多个反应物输入浓度的变化是最敏感的。产物作为时间函数的分析就可以对反应基元步骤给出直接的信息。所以,非稳态实验在微观动力学的模拟中已成为一种十分有用的工具。其中周期性的应答,对反应机理研究来说,较之瞬态应答更为灵敏,特别是正弦变化,甚至可以定量评估动力学参数。至于阶梯式的信号,一般说来,并不可能从一个步骤的改变,同时激发许多个频率,而且这种应答的频率也较难指认。

Wagner 和 Hauffe[123]是文献中首先应用干扰方法,即通过测定氧气气流变化的电导应答以研究 Pd 上氧和吸附氢反应的。较早的应用还有由 Kokes 等引入的脉冲方法[124],该法后来已扩展成为一种微催化技术。Bennett 曾经建议,使用动态实验来计算多相催化反应中待定多步骤机理中各个基元步骤正、反方向的速率常数[125];该实验是以时间为函数,从 CSTR 输入的组成物受到干扰时测定流出物的组成时完成的。瞬时方法还可以通过实验数据获得待定机理的动力学常数。瞬时动力学模型的实验确认,则是由 Kobayashi 和 Kobayashi 共同提出来的[126]。对于稳态操作,常常在通常的动力学表示式中,假定只有一个转化率以温度为函数的控制步骤,正如 Peker 和 Koubek 曾经指出的那样[127],这一概念并不是在任何情况下都是有用的,尤其是对不稳定的操作。非稳定行为,即使是对简单的三步骤反应机理,用速率控制步骤来描述结果也会很复杂。应该由速率控制步骤限定的速率值,在过渡态理论中并不能确切定义。各基元步骤的速率以及组分形成或消耗的速率,一般说来也不同于非稳态时的。已经观察到有这样的非稳态实验:有一个以上的控制步骤具有相同的速率。非稳态动力学方法今天已经成为研究微观动力学模拟的一个十分重要的实验方法。

已有多种反应器可以用于瞬时应答实验。最简单的而且已被广泛应用的反应器是固定床脉冲反应器:反应物通过一个极快的阀门被引入载气之中,而产物则用例如质谱仪或 FTIR 光谱进行分析。如前所述,这种反应器已由 Kokes 等[124]首先使用。在这种反应装置中,载气的流速异常之大,可以避免反应物和产物的分离。微脉冲反应器对大量催化剂的预考查是很有用的,如果可以获得准确的物料

平衡的话，那么，也可能对动力学参数进行估算。但是为了演算数据，还需要有一个合适的反应器模型。例如，由 Fronment 和 Matros[128] 曾经讨论过的相应模型，或者由 Quinta Ferreira 详细报道的大孔催化剂(如选择氧化催化剂)内颗粒间的对流对固定床催化反应器瞬时行为影响的模型[129]等。还有另一类类同的反应装置，是把催化反应和色谱分析组合进一个气相色谱脉冲反应设备中，这种反应设备是由 Bassett 和 Habgood 首先引入的[130]，并且已由 Nills 和 Dudukovic 等对这种形式的反应器的模拟做过评述[131]。

固定床反应器有一定缺点。例如，和活塞流(plug flow)的偏离；催化剂界面处传热和传质的阻力；与微分操作的偏离以及由于这些性质，使模型变成需要使用复杂的偏微分方程处理的十分复杂的体系。van der Linde 等已根据瞬时动力学数据估算数据时，对偏微分方程的数学解做过详细描述[132]。尽管如此，由固定床催化反应器分析瞬时应答数据，在必须说明物种浓度和温度的时空关系时，还是要比别种反应器的复杂一些。

反混反应器就不是这种情况，它具有一系列优点。例如，对无梯度操作有很好的确定条件，流速是已知的；只用很少量的催化剂做试验；模型常常只用常微分方程处理等。当然，也有一些缺点，如有时不能达到完全的反混，会发生相当的均相反应；设计可以很复杂等。对于瞬时操作，常常使用外循环反应器。反混反应器对于频率不太高的频率应答操作特别有用。在迅速吸附和(或)反应的情况下，不可能使用脉冲操作，因为这时物质的吸附和反应异常迅速，以致反应器只能像活塞流反应器，而不能像反混反应器那样工作。已对这类反应器中众所周知的 Berty 和 Carberry 反应器以及 CSTR 反应器模型做过详细评论[133,134]。另外，单颗粒扩散反应器也可用于瞬态实验[135]。

20 世纪 80 年代末，Gleaves 提出了称之为产物瞬时分析(temporal analysis of products，TAP)的方法[136]，以后又几经改进[137]。这是通过在微反应器的一端注入极窄的气体脉冲，而在另一端连续抽空来实现的。通过缩短反应器床层高度以及减小起始气体的脉冲可以控制实验的时间分辨达亚毫秒(submillisecond)级；在真空中操作，又有两大优点：①完全排除了外部传质的限制；②通过催化剂床层的气体传输，完全由 Knudsen 扩散所控制。在这样的情况下，气体混合物中各组分的扩散性完全和压力、温度或者气体混合物的组成无关。在 Knudsen 扩散范围内完成瞬态实验，还可大大减少气相分子间的相互碰撞，结果是 TAP 体系中产物分子的瞬态应答就可以用来度量气体-固体之间的相互作用。这一技术，特别是由于它的亚毫秒的时间分辨，已在化学动力学和化工的众多领域内获得了广泛的应用。TAP 脉冲应答方法的压力范围为 10^{-2}～10^{-1} Pa，位于传统的应用性动力学和表面科学动力学的交界处之内。和传统的稳态实验不同，被设计成可以在动态条件下测定动力学以及与催化剂变化中相应参数的谱图。和表面科学动力学实验也不同，可以在实际的催化材料上、压力高于表面科学实验中使用的条件下进行。利用

这个方法，可望在不久的将来，能够沟通存在于传统的应用性动力学和表面科学动力学研究之间的“压力裂缝”以及“材料裂缝”问题。因而被认为是当代研究反应动力学的第三类方法[138]。

二、原位瞬态实验方法

自从 Kokes 等在多相催化反应研究中，引入微催化技术作为原位瞬态应答方法的雏形以来，以后的所有这类研究方法还都是使用脉冲、配合稳定的流动方法为基础建立起来的，不过其中进料方法、系统监控、产物分析测定以及数据处理等各个方面都有了长足的改进，已成为目前多相催化研究中不可或缺的一种手段。下面介绍两种最具吸引力的原位瞬态动力学研究方法。

1. 原位瞬态同位素色谱法

作为原位瞬态实验技术的一个例子，可以举出如图 3－13 所示的、由 Chuang 及其同事们给出的仪器[96]，所用红外池示于图 3－14 中[97]。该体系有 4 个不锈钢法兰，气体的入口和出口以及两个梯式 CaF_2 窗；在压力 60 atm 下温度可用至高达 533 K。梯式窗可以减小反应器的体积和降低反应器中气体的光程长度，催化剂被压入自支持的圆盘后放入 IR 池中，最后在研究反应前进行处理。通过如图 3－13所示体系的气体进口，将反应物之一切入处于反应稳定态的标志物种之中，在整个实验中保持总的反应物流量不变，切入后吸附物中同位素含量的变化由原位 IR 光谱控制。流出物的组成由一个可测定同位素的质谱仪连续测定。反应物的组成则随时用色谱仪测定。这样，吸附物种的结构、反应径路以及在反应条件下催化剂表面上每一基元步骤的速率都可以估算出来。

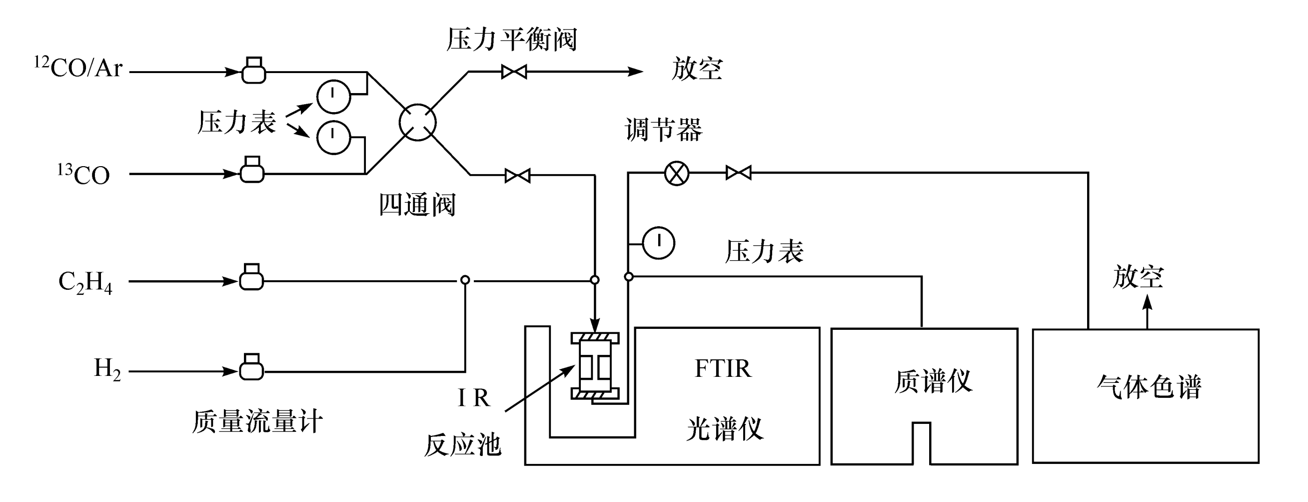


图 3－13 由原位 IR 光谱仪和质谱仪组合的体系

由原位瞬态方法可获得的别的信息，还有反应期间反应中间化合物的化学位。在化学反应稳定状态下，速率控制步骤前的反应中间化合物的化学位可近似地和反应物的相等。在许多情况下，可以处于部分地平衡状态之下。例如，氨在铁催化

剂上分解时，化学吸附氮和环境中的氨和氢部分地处于平衡之下。结果是，当在催化反应中测定吸附时就可以估算出反应中间化合物的化学位。这就可以为鉴定总反应的控制步骤给出重要信息。

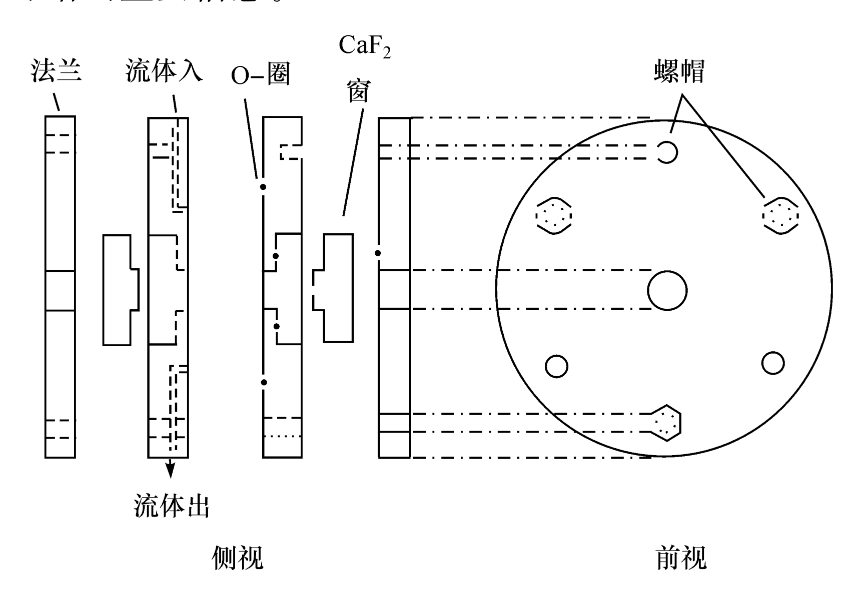


图 3-14 用于原位 IR 研究的红外池

在某些情况下，还可以监测瞬时应答。在反应条件下，反应物或者产物之一的化学位（或者压力）可以骤然改变（甚至降低至零），同时追踪反应中间化合物接着发生的化学位（或者浓度）变化，就可以估算出总反应中较简单步骤的速率[98,99]。

正如 Tamaru 于 1959 年所提出的，气相色谱或者脉冲技术可以用来研究反应条件下吸附物种的动力学行为。利用反应气体作为载气，在稳定的反应条件下，加入一个反应物或产物之一的脉冲，从测得的保留时间，就可以估算出工作催化剂上的 $\Delta X/\Delta p$，这里，ΔX 为压力增加 Δp 时增加的吸附量。如果反应中样品已在催化剂表面上完全饱和，那么，就将不发生附加的吸附（$\Delta X/\Delta p=0$）。

这样的技术在各种应用中很容易被采用。最简单的是，当作为载气的反应气体切入稳定状态的惰性气体时，在工作催化剂上吸附的物种将随时间而脱附，在这样的情况下，也可以用一种反应气体取代惰性气体来研究吸附物种和反应气体在反应条件下的相互作用。

气相色谱是研究工作催化剂上吸附物种的量和动力学行为最适宜的方法，并且可以使用各种反应器。例如，固定床反应器、很好搅拌的或反混反应器以及单颗粒反应器等。这就可以获得瞬时应答数据，后者在反应器设计以及开发催化剂的化工应用方面均可做出显著的贡献[100]。但是，这种总包的吸附动力学数据，对在原子或分子水平上阐明催化反应机理来说，还没有达到完全满意的程度。不过，这种方法目前已在催化领域内的实验中被广泛应用。例如：

（1）测定吸附和脱附动力学。在 Langmuir 吸附等温线的理论中，吸附等温线是由吸附和脱附速率等同推导出来的（参见第一章第二节中四）。其中，假定脱附速率和化学吸附物种的量成正比，同时，速率常数依赖于覆盖度。已在许多情况中

提出过多种脱附速率常数依赖于覆盖度和各种经验的速率方程,如 Frumkin 方程[101]。但是,在所有情况下,脱附速率均被考虑成仅依赖于覆盖度,而与周围气体的压力无关。这就是为什么脱附速率常常可在真空条件下用程序升温脱附来测定。在这一技术中,气体先在低温下吸附,而后在真空中提高温度来考查脱附作用。

有少数实验是在吸附中,或者周围有吸附气体的情况下同时测定脱附速率的。脱附速率也可以用瞬态方法测定,只要把吸附气体用标志物种取代,接着测定标志物种的吸附和非标志物种的脱附就可以了,如图 3－15 所示那样[102]。在这样的方法中,绝对吸附和脱附速率可以在有吸附气体的情况下估算出来。化学吸附在过渡金属上的氢,它的脱附速率已如一般所能接受的与周围气体的压力无关。但是,有意义的是一氧化碳在各种过渡金属上的脱附速率,却不仅是覆盖度的函数,而且还和吸附气体的压力有关。这就是被称之为“吸附帮助脱附”的特征。一氧化碳在过渡金属上的吸附速率(r_a)和脱附速率(r_d)可用下列方程表示出来,据此可以获得吸附等温线。

$$r_a = k_a p/[1 + K\theta/(1 - \theta)]; \quad r_d = k_d \theta/(1 + Bpn)$$

式中:K,n——常数(分别等于 0.2 和 0.8);

k_a,k_d——速率常数[103]。

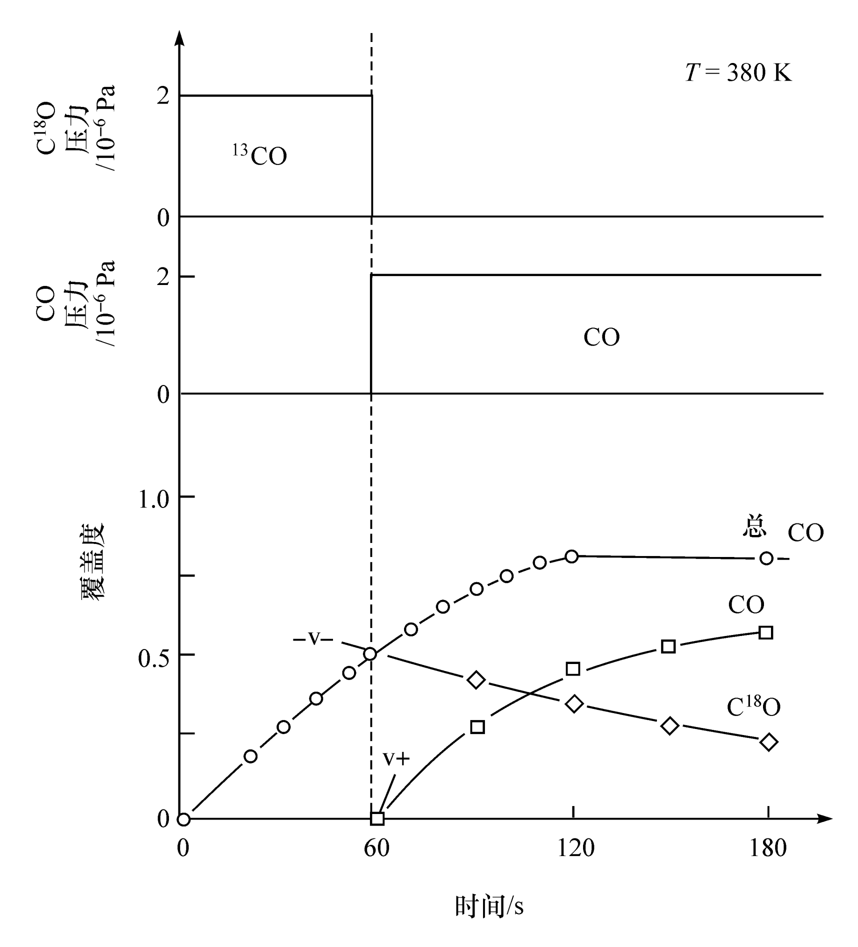


图 3－15 380 K 在 Pd 上测定吸附和脱附时 CO、^{13}CO 和总 CO 的覆盖度

吸附速率可用众所周知的 Kisliuk 机理[104]来描述，Lambardo 和 Bell[105]曾经说过，吸附帮助脱附的速率可以通过考虑吸附物种之间的相互排斥作用来解释。最近，Kawai 及其同事通过$^{12}CO^{16}$和$^{13}CO^{18}$并用时间分辨的红外反射吸收光谱研究了气相和吸附 CO 之间的动态平衡[106]，他们的结果列于表 3－2 中。按此，他们指出，预吸附 CO 的活性位的位能阱，由于预吸附 CO 和从气相射入的 CO 分子之间的相互排斥作用变浅了。结果使脱附速率有明显的提高(图 3－16)。

表 3－2　和气相 CO 成平衡时的脱附速率，流诱导脱附的截面积以及脱附至真空中的速率

(脱附至真空中的速率由指数前因子 $1.6\times10^{14}\ s^{-1}$ 和脱附活化能 127 kJ/mol 算出)

温度/℃	和气相 CO 成平衡时的脱附速率/s^{-1}	至真空的脱附速率/s^{-1}	流诱导脱附的截面积/cm^2
	$k_1+1/2F\sigma_1$	k_1	σ_1
368	2.9×10^{-3}	1.5×10^{-4}	3.5×10^{-15}
380	4.7×10^{-3}	5.6×10^{-4}	5.1×10^{-15}
392	7.1×10^{-3}	1.9×10^{-3}	6.6×10^{-15}
400	9.4×10^{-3}	4.1×10^{-3}	6.6×10^{-15}

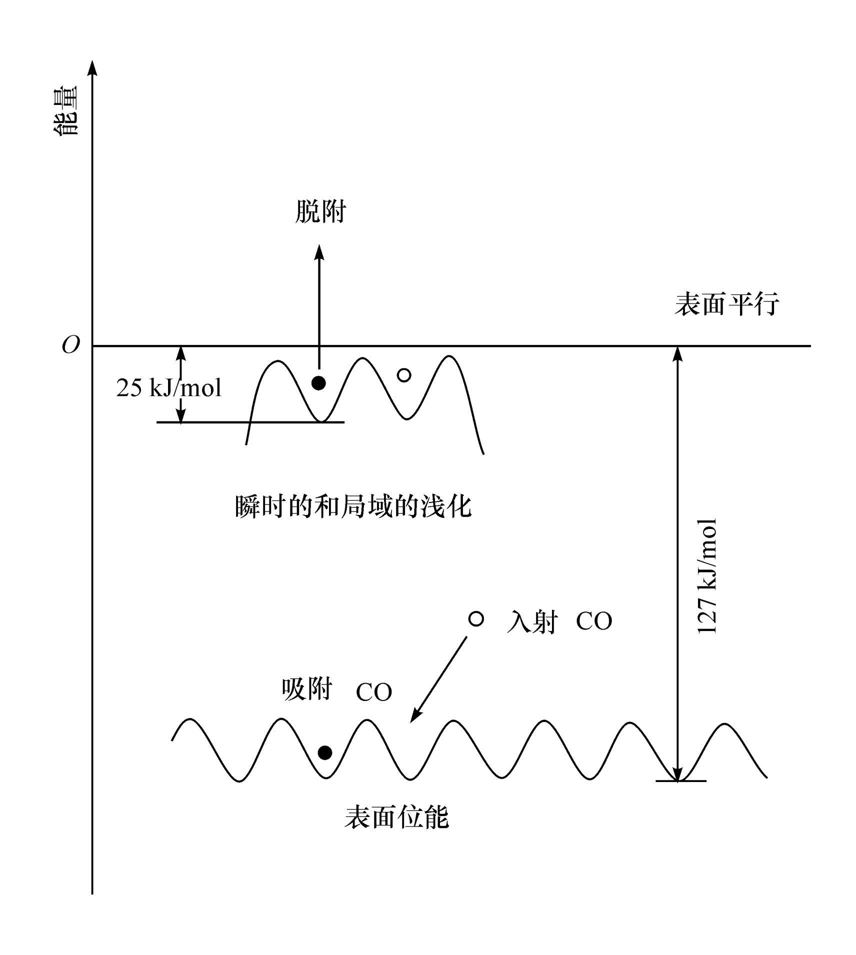


图 3－16　入射 CO 和预吸附 CO 的相互作用

以上结果是一般可以接受的。CO 分子束是各向同性散射的，这就可以相对地建议，CO 分子在散射之前，将作为一种具有长滞留时间的前体存在。这些长寿

命的前体物种,由于动态的相互排斥作用,将有助于预吸附的CO分子的脱附。

(2)研究催化反应的机理。在脱附的情况下,化学吸附分子和表面之间的键是要断开的,而在催化中,化学吸附物种中的键,有的要断裂,有的则要重新形成。由于观察到了吸附能够帮助脱附,说明化学吸附物种周围的气体可以影响它的反应性。

1)醇类的催化分解。甲醇在氧化铬上分解和在氧化锌上一样[107],是通过形成甲氧基,然后在生成产物之前在催化剂表面上形成甲酸离子[108]进行的。这样形成的甲酸离子在反应温度时于真空下是稳定的。所以可以说甲酸离子并非反应的中间化合物(图3-17)。但是,当在周围气氛中有甲醇时,表面甲酸盐可以变得十分活性,很容易形成产物。如同位素研究所示,在有醇类时,化学吸附甲酸盐的红外吸收光谱显示C—H键减弱(表3-3)。

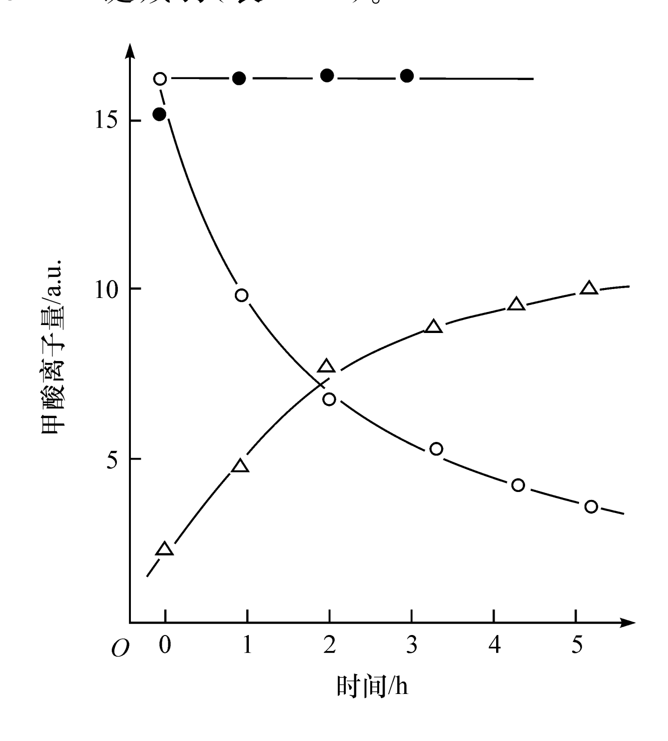


图3-17 由^{13}CO和D_2在Cr_2O_3上于573 K制得的表面甲酸盐每小时的分解量

(●)533 K抽真空时的$D^{13}COO$;(○)533 K CD_3OH循环时的$D^{13}COO$;

(△)533 K $^{13}CD_3OD$循环时的$D^{12}COO$

表3-3 Cr_2O_3上甲酸盐离子的IR吸收峰

指认	波长/cm^{-1}			
	CD_3OH分解		DCOOD吸附	
	仅DCOO	DCOO+CD_3OO	仅DCOO	DCOO+CD_3OD
C—D伸展	2184	2160	2182	2150
O—C—O非对称伸展	1548	1573	1548	1573
O—C—O对称伸展	1329	1337	1331	1337

乙醇很容易在担载单体 Nb 的 SiO_2 上高选择性地脱氢分解[109]。这一反应已用 EXAFS 和 IR 等技术做过研究。当乙醇引向催化剂时就能发生解离吸附,在催化剂上形成乙基自由基和质子,当气相中有乙醇时才发生脱氢。如果在反应过程中乙醇从气相中移走,那么,反应就会中止。尽管化学物种仍停留在催化剂表面上没有变化(图 3-18)。如果重新引入乙醇,反应仍能以相同的速率继续进行。这就是说,反应物的存在可以促进选择脱氢反应。

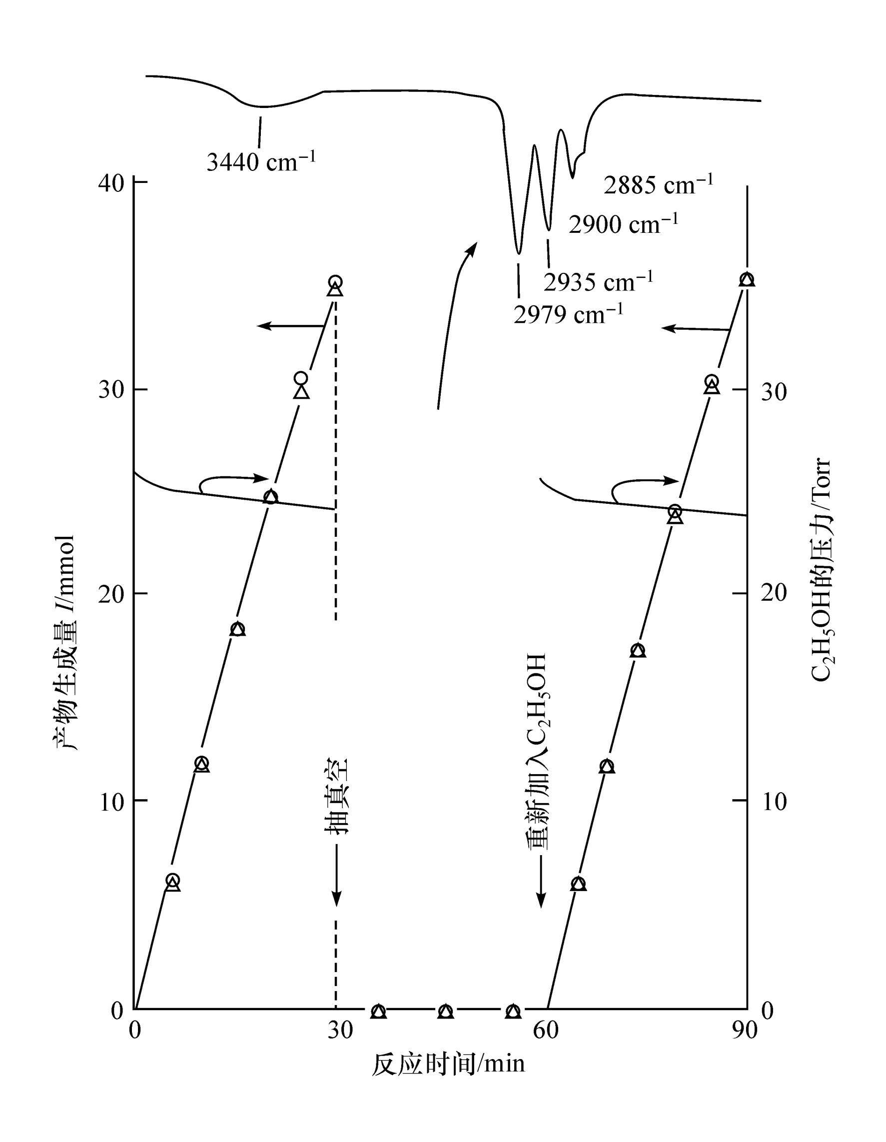


图 3-18 C_2H_5OH 在 Nb/SiO_2 上脱氢

(○)H_2;(△)CH_3CHO

因此,化学吸附的乙醇在反应温度下并不活性,但是,如果在比反应温度高得多的温度和真空下处理,那么,如图 3-19 所示就能脱水生成 C_2H_4 和(C_2H_5)$_2$O,这是很有意义的。在有乙醇时能有选择地脱氢,而当气相中无乙醇分子时,吸附物种却能在较高的温度下脱水。总的反应网络可表示如下(乙醇在 Nb/SiO_2 上的脱氢机理)

C_2H_4, H_2O

$$\text{Nb(O)}_4 + C_2H_5OH \rightleftharpoons \text{Nb(OH)(OC}_2\text{H}_5\text{)} \overset{C_2H_5OH}{\rightleftharpoons} \text{(H)(C}_2\text{H}_5\text{)O—Nb(OH)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$$

$CH_3CHO + H_2$

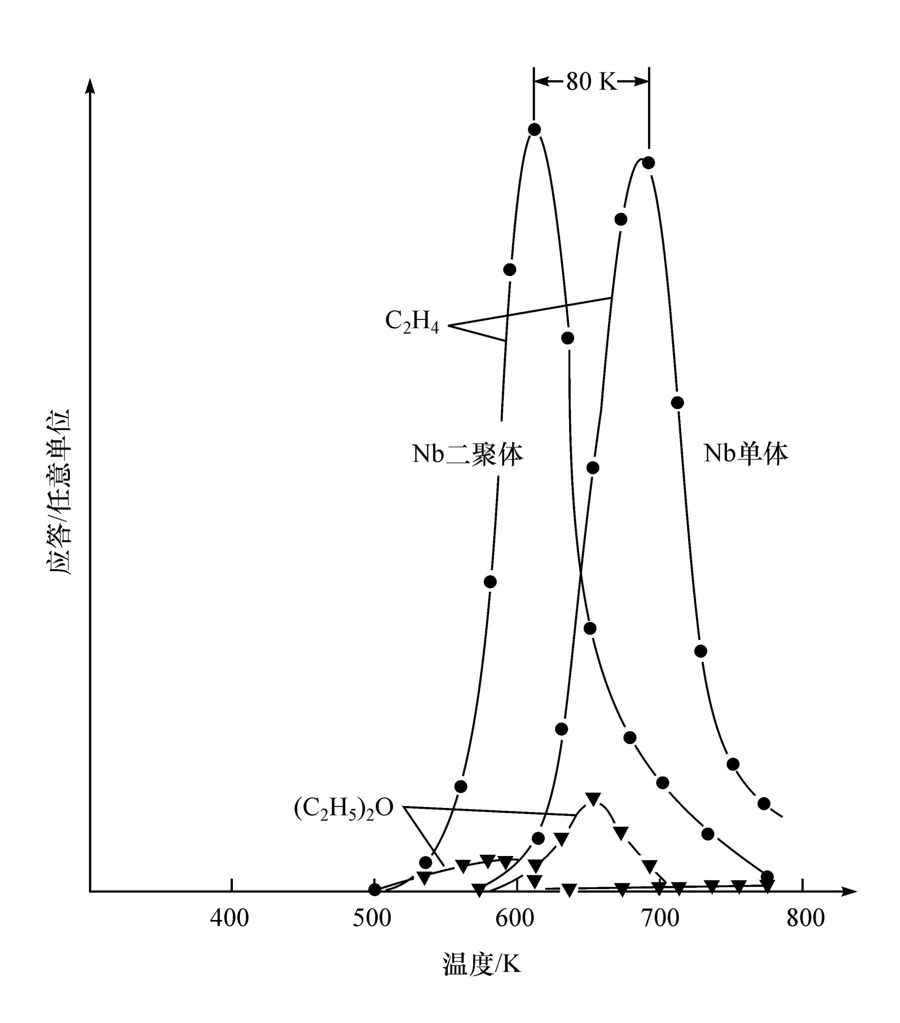


图 3-19　Nb/SiO_2 上吸附乙醇的程序升温脱附图

化学吸附物种的分解不仅可为气相中的反应物本身,而且还能为其他物种所加速。化学吸附物种的分解能为周围气体中的各种分子,特别是供与值(donor number)高的分子加速(图 3-20)是非常有意义的。

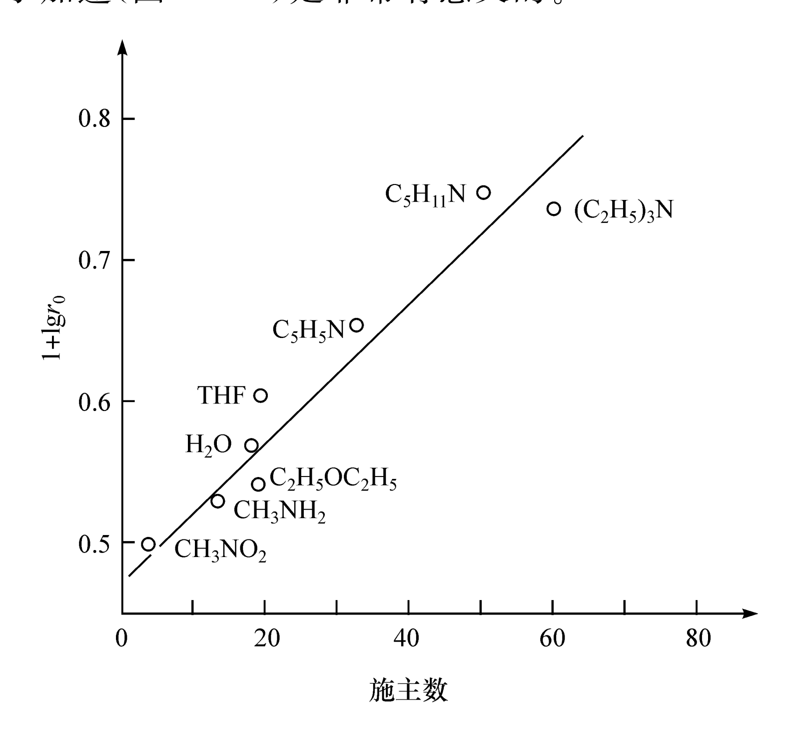


图 3-20　吸附物种的氢分解起始速率和亲核试剂供与值的关系

不仅是反应物本身,而且还有其他的分子,可以显著影响催化剂表面上化学吸附物种的反应性,这一点非常值得注意。这样,如果只用一种反应物通过程序升温来研究催化剂表面上吸附物种的反应性,就根本不能得到它在反应条件下反应性的信息。

在 MgO 和 ZnO 上,已用 EXAFS 和 FTIR 以及表面上物种,如水蒸气的共吸附研究过水煤气转化的反应机理,研究表明,水蒸气不仅对表面甲酸盐的反应性,而且对选择性(对脱氢),都有显著的影响[110]。

2) 甲酸的分解。在本书第一章图 1-15 中,已经示出过甲酸在不同金属表面上催化分解的活性与各金属甲酸盐生成热之间有火山型曲线的变化规律,并因此得出结论:通过生成表面甲酸盐进行的总反应对催化剂活性起着决定性的作用。如果金属甲酸盐很不稳定或者很稳定,对甲酸的分解活性都是不高的。一个稳定性合适的金属甲酸盐才有最大的活性(火山型)。

联系这一反应,Block 和 Kral 曾经报道过四种同位素化合物:HCOOH、HCOOD、DCOOD 和 DCOOH 在同一个银催化剂上的反应速率是不同的[111],分别为 3.02×10^{-4} mL/min;2.24×10^{-4} mL/min;1.78×10^{-4} mL/min 和 0.61×10^{-4} mL/min。如果表面甲酸盐的分解是总反应的速率控制步骤,那么,由上述四种不同同位素化合物只能获得两种不同的速率。

测定表面甲酸盐分解速率时发现,气相中有无甲酸显示出对反应速率有明显

的影响(图 3-21)[112]。这很类似于一个吸附帮助脱附的过程,这里,气相中的甲酸促进了表面甲酸盐的分解作用。正如上面已经显示过的那样,化学吸附的甲酸离子的反应性和选择性能为水蒸气所加速;后者不仅在甲酸分解中,而且在水煤气转化反应中也能起到重要作用,因为这两个反应都是通过生成甲酸离子进行的。

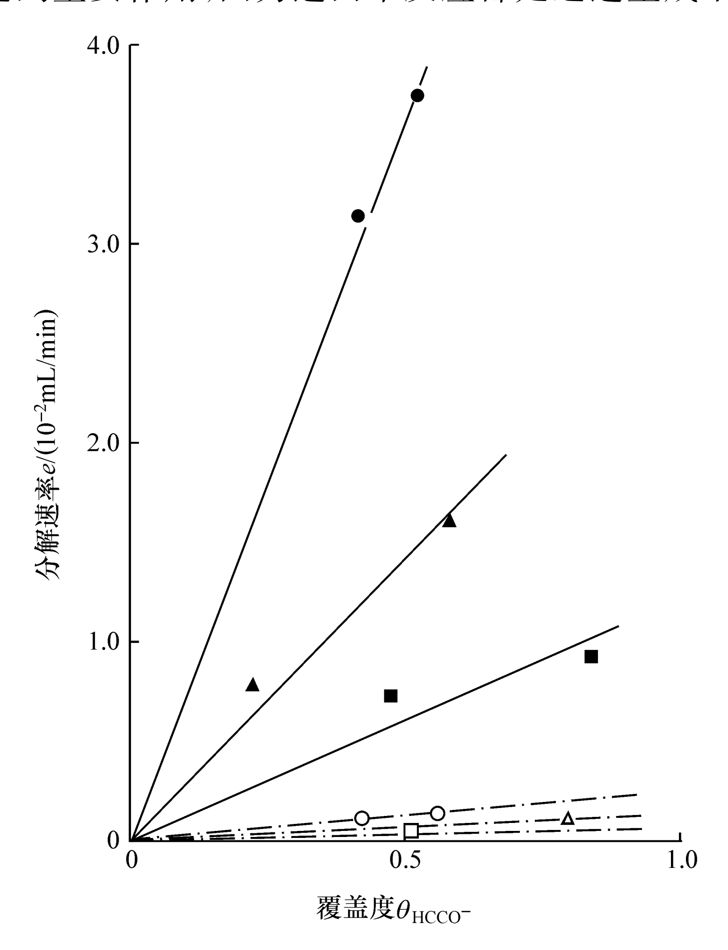


图 3-21 Ni/SiO_2 上甲酸以其覆盖度和温度为函数的分解速率

(—)甲酸蒸气 11Torr 时;(—·—·—)真空中;(●,○)393 K 时;(△▲)383 K 时;(□,■)373 K 时

甲酸在 TiO_2(110)上的催化分解反应也曾作过研究,并得出如下结论:催化脱氢反应是通过需要表面甲酸盐和一个气相中的甲酸分子的双分子过程进行的[113]。

3) 氢甲酰化反应和机理。一个最近的瞬态红外研究是在 Rh-Ce/SiO_2 催化剂上的氢甲酰反应和机理的研究[97,99,100,114],在这一研究中使用的实验设备已在前面做过介绍(图 3-13 和图 3-14)。

Rh 的表面积通过脉冲化学吸附,在 305 K 测定为 28.5 μmol/g。用于氢甲酰化的 CO∶H_2∶C_2H_4 为 1∶5∶5(取代 1∶1∶1)以提高醛的生成;主要反应产物为 C_2H_6,次要产物则有 C_2H_5CHO 和 CH_4。对丙醛生产的转化频率(TOF)于 473 K和 0.1 MPa 时为 0.43/min。图 3-22 给出的结果已规一化成最后应答的分率 $F(t)$,^{13}CO 的溜出曲线比 $C_2H_5{}^{13}CHO$ 的快。从^{12}CO 完全切换至^{13}CO 需用约 0.85 min,然而从 C_2H_5CHO 切换至 $C_2H_5{}^{13}CHO$ 则需要 1.60 min。在气相中出

现[13] CO 的速率和在催化剂表面上出现吸附[13] CO 的速率完全一致;包括丙烯醛形成在内的中间化合物的滞留时间估计为 0.44min,而 CO 插入的前体线形 CO 的时间则为 0.05 min。

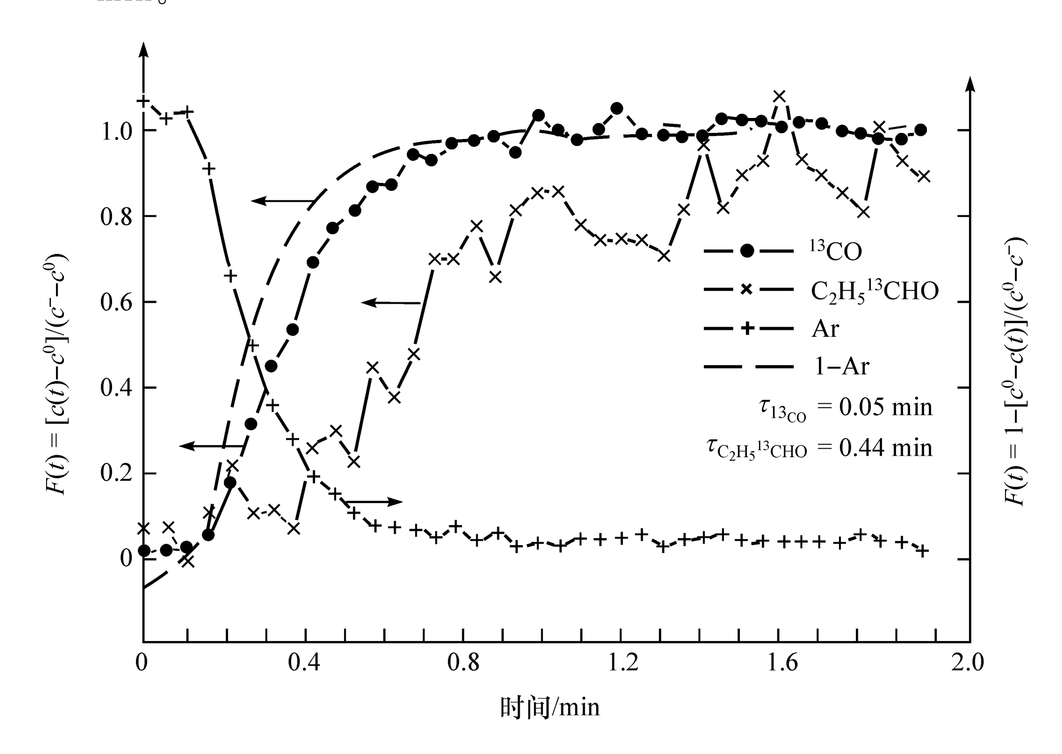


图 3-22 从 $Ar/^{12}CO/H_2/C_2H_4$ 同位素切入 $^{13}CO/H_2/C_2H_4$ 时,气体溜出物种的分数应答 $F(t)$

c^0 表示切入前物种的稳态浓度;c^∞ 表示切入后物种的稳态浓度

CO 化学吸附=每克催化剂 28.5 μmol CO

Chuang 和同事们[114] 在考虑了 Sachter 和同事们所得结果[115] 提出的甲烷化和氢甲酰化机理可总结成如下所示的网络[115]

$$CO(g) \longrightarrow CO(a) \xrightarrow{H(a)} CH_x(a) \longrightarrow CH_4(g)$$

$$C_2H_4(g) + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow C_2H_5(a) \xrightarrow{CO(a)} C_2H_5CO(a) \xrightarrow{H(a)} C_2H_5CHO(a)$$

$$\longrightarrow C_2H_5CHO(g)$$

$$\downarrow H(a)$$

$$C_2H_6(g)$$

式中,(g),(a)——气相和吸附态。

在甲烷化反应中,吸附的 CO 先解离而后加氢成甲烷。丙醛则通过线形吸附的 CO,插入由乙烯加氢生成的吸附 $C_2H_5(a)$物种中。这一研究指出,丙醛可能是通过:①CO 在吸附乙基物种中插入、形成乙酰中间化合物;② 乙酰中间化合物加氢生成吸附的丙醛;③ 吸附的丙醛脱附等步骤生成。其中②是速率的控制步骤。稳态速率测定指出,增大反应的压力,将使总活化能降低,同时增大丙醛的生成速率和丙醛的选择性。从 TOF 估算了 C_2H_5CO 的覆盖度以及滞留时间,后者约为 0.19 min。

4）烯烃在氧化物上的加氢。丁二烯和丁烯的加氢已在 ZnO 催化剂上做过研究，反应进行时的吸附也已测定并示于图 3－23 中[116]。反应中于反应物的各种压力下测得的丁二烯以及氢的吸附保持不变，但反应级数对氢是一级的，而对丁二烯是二级的。H_2、D_2 以及丁二烯之间的反应产物列于表 3－4 中。在催化剂上有 H_2-D_2 的交换反应发生，但能为不饱和烃所抑制。反应产物清楚地表明：加入的氢恰好和周围气相中同位素的组成相同，这看起来好像是以分子形式加入。众所周知，在 ZnO 上，氢是以异裂解离化学吸附的，但是，这样化学吸附的氢的行为可以认为：解离的化学吸附氢并不能参与加氢作用。加入的氢应来自气相。

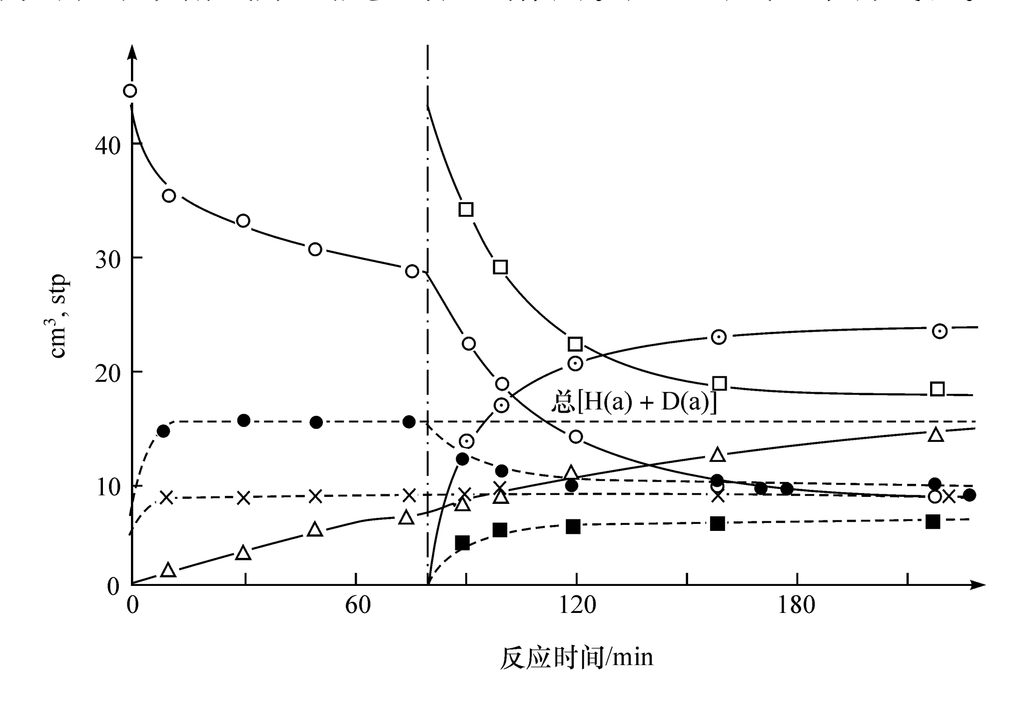


图 3－23　丁烯在 ZnO 上于 513 K 加氢[丁烯-1＋H_2]＋D_2 时的吸附测定

(○)H_2(g)；(●)H(a)；(□)D_2(g)；(■)D(a)；(●)HD(g)；(×)丁烯-1(a)；(△)丁烷(g)

表 3－4　在 ZnO 上由 C_4H_6＋H_2＋D_2(1∶1∶1)于 29℃反应时生成主要产物中的氘含量

反应时间/min	转化率/‰	丁烯-1				氢			H_2-D_2 交换[1)]		
		C_4H_6	C_4H_8	C_4H_7D	$C_4H_6D_2$	H_2	HD	D_2	H_2	HD	D_2
10	6.9	1.0	0.46	0.08	0.46	0.45	0.07	0.48	0.29	0.40	0.31
20	10.4	1.0	0.51	0.11	0.36	0.42	0.01	0.48	0.26	0.46	0.27
40	16.9	1.0	0.48	0.17	0.35	0.31	0.18	0.51	0.25	0.49	0.26
80	27.0	1.0	0.46	0.20	0.34	0.33	0.19	0.48	—	—	—
160	45.0	1.0	0.44	0.26	0.30	0.34	0.26	0.40	—	—	—

1）H_2-D_2 交换反应在类似条件下于无丁二烯的情况下进行。

已研究过乙烯在 ZrO_2 上的加氢，结果表明有类似的加氢行为[117]。在这一体系中，利用 IR 技术观察到了各种吸附种：OH、Zr-H、π 键合的乙烯、端接的和边接的乙烷。室温下氢首先化学吸附在 ZrO_2 上，冷却至 220 K 时，如图 3－24 所示，逐渐引入乙烯，Zr-H 峰逐渐降低，而 π 键合的乙烯峰则增加，但没有检测到源自 C_2H_5(a)和 C_2H_6(a)的吸收峰。尽管 π 键合的乙烯峰有所增加：

$$(Zr\text{-}H, OH) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_4(a) + H_2(g)$$

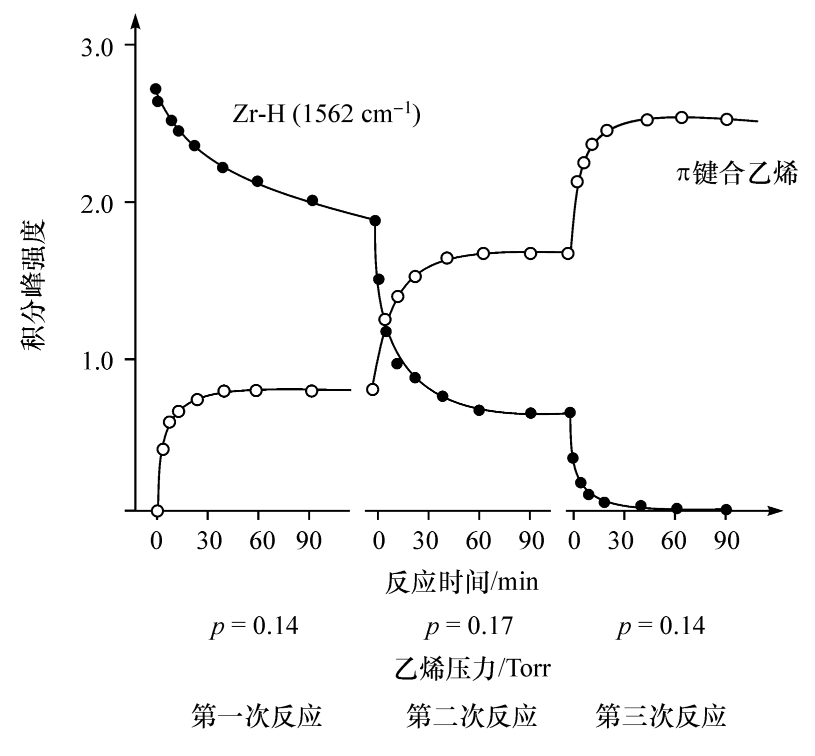
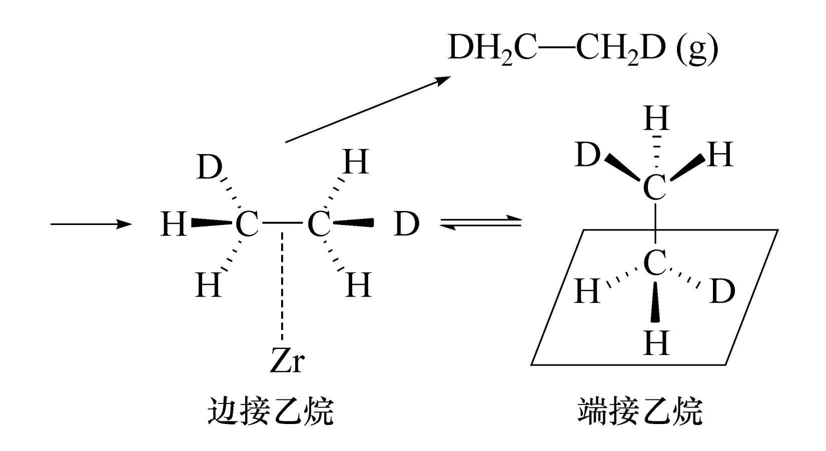


图 3-24 Zr-H(a)和乙烯气体的相互作用

这种行为指出，以前解离吸附的氢并未加入乙烯形成乙烷。在这样的条件下却以分子氢的形式脱附了。不活性的 Zr-H 和 OH 物种的进一步重要证明来自容积测定的结果：乙烯加氢甚至在氢不可能发生异裂解离吸附的温度(低于 223 K)的条件下也能进行。总反应对氢也是一级的，而对乙烯则是零级的。

这十分类似于在 ZnO 上的情况，各种证明建议，乙烯在 ZrO_2 上加氢反应的机理可用下列网络表示出来：



5）其他催化反应。上述例子是用原位瞬态技术研究过的几个典型的催化反应。类似的技术还在其他不同的催化反应中使用过，并且也得到了许多可以显示这个近似方法效率的重要结果。

Komaya 和 Bell[118] 估算了 Ru/TiO_2 上发生在 Fischer-Tropsch 合成中许多基元步骤的速率常数；Lizaka 等用原位瞬态同位素技术研究过一氧化碳在三氧化钼上的氧化反应[119]；Chuang 和同事们利用红外和质谱相结合的方法，研究过吸附在 Rh/SiO_2 上 NO 和 CO 的反应[120]等。

2．产物瞬时分析（temporal analysis of products，TAP）法[138]

创建 TAP 反应器是为了帮助 Monsanto 公司开发和表征催化剂[136]。以后为了能从涉及机理复杂的多相催化反应体系中获取动力学信息，又开发出了新的第二代经改进的 TAP-2 反应器[137]。TAP-1 和 TAP-2 反应器体系的重要差别仅是微反应器和测定反应溜出物和检测仪器的布局有所不同而已；在 TAP-2 体系中，这两类仪器组合得十分紧凑，结果是 TAP-2 体系的检测效果要比原来 TAP 的高得多。

TAP-2 反应器体系可在压力 10^{-7}～25 kPa 之间、温度为 200～1200 K 范围内进行瞬态和稳态的实验。但是，TAP 体系独特之处还在于能在 Knudsen 扩散的范围内于真空条件下进行瞬态试验。正如已经谈过的，在真空条件下进行实验，不仅有许多优点，而且，在脉冲宽度为 250 μs 和脉冲频率在每秒 0.1 和 50 之间变动时，脉冲强度能从 10^{13} 分子/脉冲变化至 10^{17} 分子/脉冲。这样的时间分辨特性是别的动力学方法所没有的。可能进行的实验还有高速脉冲、单脉冲和多脉冲应答、稳态同位素瞬态动力学分析（steady state isotopic transient kinetic analysis，SSITKA）、TPD 和 TPR 等。TAP 体系的流程图示于图 3－25 中。

在典型的脉冲模式实验中，混合物，包括反应物和作为内标的惰性气体首先被脉冲入体系中。接着是监控和反应物、产物以及惰性气体等溜出时间有关的应答。建立一个典型的实验技术时，只有一种气体组分能在脉冲时测定。当有一个以上的物种时，就必须反复进行单脉冲试验。为了能同时进行多组分的测定，可使用多轨道体系[140]，即在这样的体系中，例如，对从反应器逸出的气体用三个在线质谱仪对三个组分同时进行分析。

最常用的 TAP 微反应器已被命名为“三层构型”的反应器[图 3－26(a)]。在 TAP 微反应器中装入催化剂和惰性颗粒。催化剂层被夹心地装在两层号称为惰性的颗粒之间。“三层构型”的 TAP 反应器的主要优点是催化剂层可以很容易地保持等温条件。但是，由于作为扩散驱动力的气体浓度梯度的关系，催化剂的表面并不能保证保持均一。所以，在多脉冲的实验中，催化剂组分的非均一性就变得更加明显。最近，Shekhtman 等[141]建议，使用一种“薄层”构型[图 3－26(b)]的反应器，在这种反应器中，催化剂层的厚度和反应器的总长度相比十分之小，以致薄层

催化剂内气体浓度的变化几乎可以忽略不计。因此,催化剂的组成也就可以视为均一的。利用这种方法就可以把扩散过程和化学反应完全区分开来,这样一来,催化剂组分的均一性和模型的简单性,使“薄层”TAP 反应器构型变得十分有用。

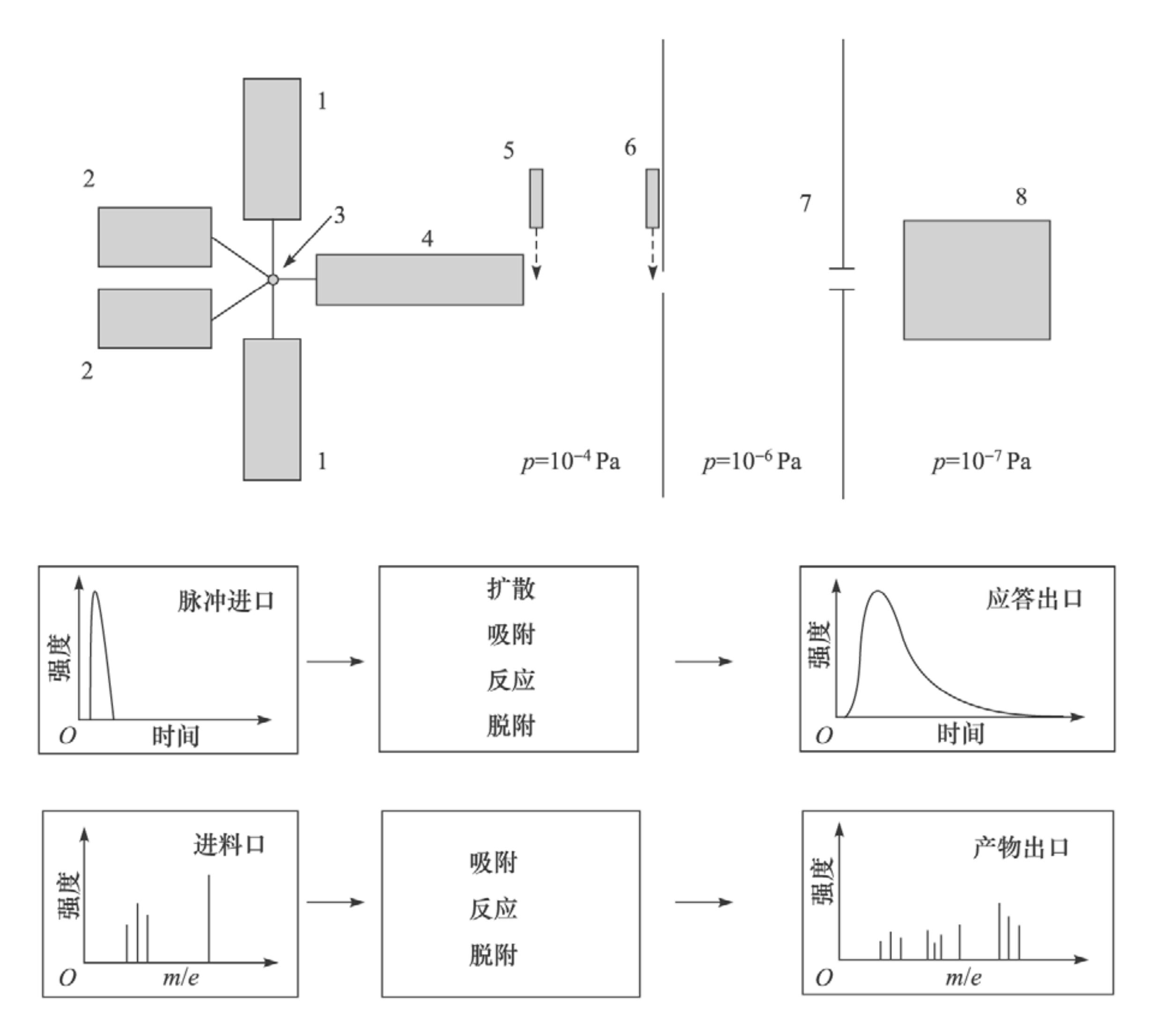


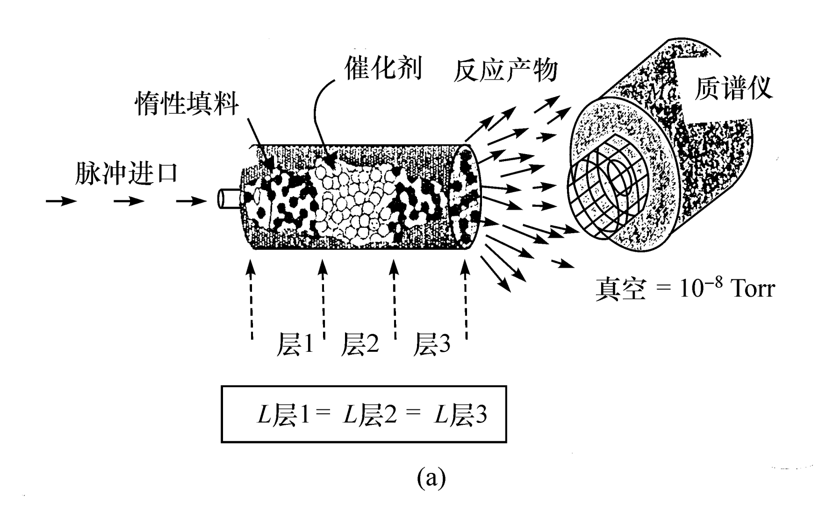
图 3-25 描述一个气相脉冲从微反应器向四极质谱仪移动的 TAP 反应器简图

①高速进料阀;②连续流阀;③零体积集流腔;④催化微反应器;⑤,⑥冷却屏(所有这些都定位于反应室中);⑦微分室;⑧检测室

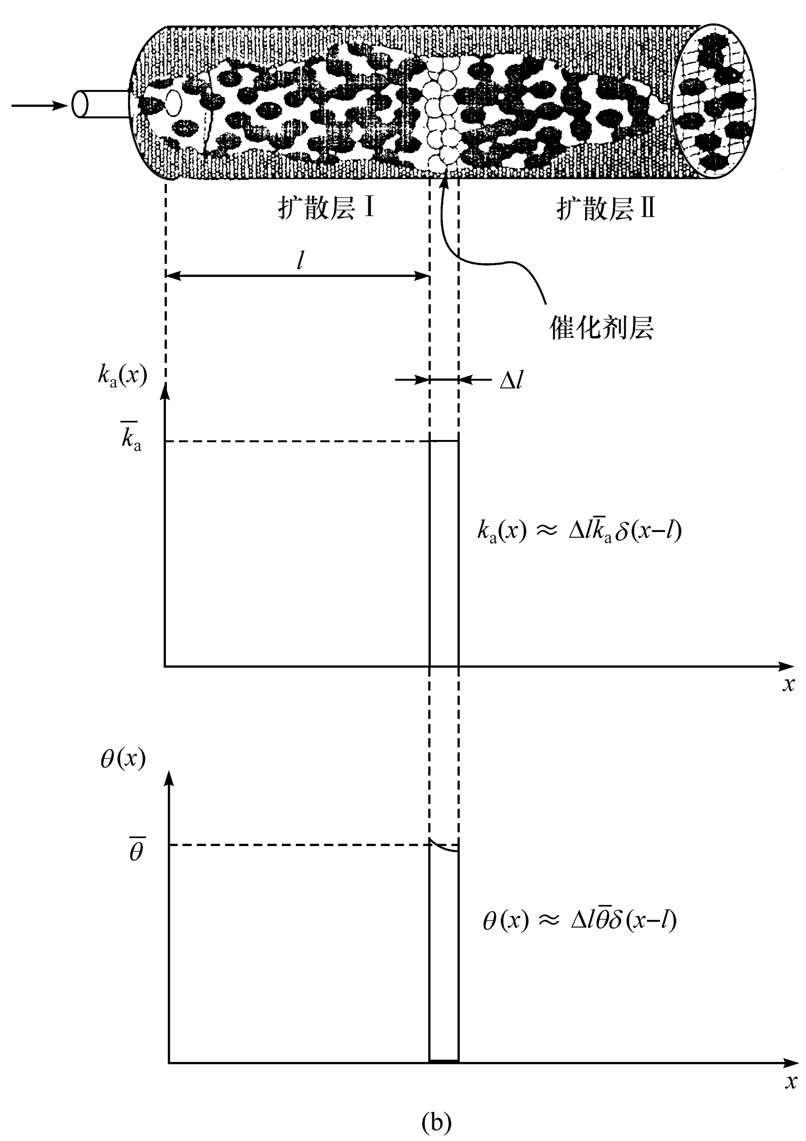
现在已在 TAP 体系中建立起了两种可用以表征气体-固体间相互作用以及讨论催化反应复杂机理的实验。

第一种称之为状态一定的(state defining)实验,在这种实验中,催化剂组成并未被一个强度不大的脉冲所显著干扰,脉冲强度必须保证在 Knudsen 扩散区域,也就是传输必须是很好确定的。定态实验可以提供和催化剂给定状态相应的动力学参数。例如,烃类在金属氧化物催化剂上不可逆转变时,相应的动力学参数取决于金属氧化物表面的状态,特别是它的氧化态。在所谓的“泵检”(pump probe)实验中,一种物种,例如一种还原剂的简单脉冲,允许跟随另一种物种,如氧化剂的简单脉冲。通过变更两个简单脉冲之间以及重复循环频率的停留时间,就可以获得吸附物种的寿命和反应性的信息。反应中产生的物种是在第一次简单脉冲中产

生,而在第二次简单脉冲中检定的。在这样的实验中,每一种产物的产率可以用来度量脉冲时吸附前体的存在量。通过不同产物的产率,对脉冲间停留时间间隔作图,就可以确定不同吸附物种的寿命。



(a)



(b)

图 3-26　带有四极质谱仪(QMS)的"三层构型"反应器[141](a);"薄层"反应器和轴向坐标 x 上 k_a 和 θ 的关系[141](b)

第二种 TAP 实验可称之为状态变化的(state altering)实验,这里,催化剂原来有些组成确定的形式改变了。在多脉冲实验中要注入许多次脉冲,反应物和产物的应答是被监控的,通过完成 TAP 的多脉冲实验,可以研究一个组分和催化剂不同组成之间的表面相互作用。

状态一定的和状态变化的实验可以交替地进行。在称之为询问循环(interogative cycle)的实验中,催化剂的给定状态,可通过使用不同的物种(O_2、烃类、CO 等)进行状态一定的实验加以查证,而后再进行状态变化的实验,以产生一个新的催化剂状态。后者又可再通过不同物料在状态一定的实验中进行验证。作为一种 TAP 体系的多脉冲状态变化实验,可以同时对任意催化剂状态提供积分的(消耗总量/放出物料)以及微分的(动力学参数)特性。在状态一定的实验中,受到明显干扰的催化体系以积分瞬间为基础分析时,则可提供催化剂状态的详细动力学特性,同时可为详细的机理公式化提供科学依据。这个方法可以有效地应用于许多催化反应,特别是烃类在多组分氧化物催化剂上的选择氧化的研究。这样的方法已被 Cleaves 和 Yablonski 定义为询问动力学(IK),IK 可以用来系统验证催化剂不同状态的多样性以及了解催化剂是怎样从一个状态发展到另一个状态的。

概括地说,TAP 原位瞬态实验方法有以下三个特点:①在极好确定的 Knudsen扩散区域内工作,这可以用来作为表征化学反应测定的“戳”;②在单脉冲实验中,催化剂材料不会有明确的变化;③催化剂材料的表面组成在活性区域内是均一的。

由 TAP 实验获得的结果已有大量报道,这里只略举其中一二。Hinz 和 Anderson[142] 利用 TAP-2 反应体系研究了丙烷在 Al-Sb-V-W 氧化物催化剂上的氨氧化,对反应机理给出了详细的见解。Hinz 等在进一步的工作中[143],还考查了丙烯在有晶格氧参与的氧化物催化剂上的氧化反应。Stoick 等在由甲烷于 Pt/MgO 上部分氧化制合成气时,测定了其中的特殊的反应步骤,即甲烷的解离、CO_2 的吸附以及 CO 的吸附和氧化等[144]。Stoick 等还在研究复杂反应时,引入 TAP 反应器模型并把它应用于甲烷氧化转化成合成气反应[145]。Gerlach 和 Baern 应用 TAP 反应器研究了 NO_2 在酸性 H-Modenite 催化剂上使用 C_3H_6 还原成 N_2 时的机理[146]等。

在有些情况下,已有人利用称之为稳态同位素瞬态动力学的方法(SSITKA)来考查反应机理。例如,Shannon 和 Goodman 曾对这一工作做过评述[147];Hinrichsen等[148] 则应用程序升温脱附研究了氨在 Ru 催化剂上的合成。

参 考 文 献

[1] Boudart M. Russ Chem Rev, 1974, 43:317～330; AIChE, 1972, 18:465

[2] Krylov O V. Kinet Katal, 1980, 21:79～96(in Russian)

[3] Kondarat'ev V N, Nikitin E E. Chemical Processes in Gases. Moscow:Nauk, 1981, 262 (in Russian)

[4] Somorjai G A. Chmistry in two Dimensions. Ithaca:Cornell. Union Press, 1981, 556
[5] Palmer R L, Smith J N. Catal Rev, 1975, 12:279～309
[6] Bernsek S L. Adv Chem Phys, 1980, 41:477
[7] Gerber R B. Chem Rev, 1987, 87:29～79
[8] Anderson J B, Andrest R P, Fenn J B. Adv Chem Phys, 1966, 10:275
[9] Salmeron M, Gale R J, Samorjai G A. J Chem Phys, 1977, 67:5324
[10] Polanyi M. Disc Faraday Soc, 1967, 44:293～307
[11] Savkin V V, Kisljuk M Y, Skljarov A V. Kinet Katal, 1987, 28(6):1409～ 1417 (in Russian)
[12] Kleyn A W, Luntz A C, Auerbach D J. Surf Sci, 1982, 117:33～44
[13] Barker J A, Auerbach D J. Surf Sci Rep, 1984, 4:1～12
[14] Kremkov M V. Corpuscular Lower Energetic Diagonostics of Solid Surfaces. Tashkint. AN 1986, 162 (in Russian)
[15] Kremkov M V. Surface, 1987, 7:146～153; 1984, 6:37～42(in Russian)
[16] Petrov N N, Abroyan N A. Surface Diagonostics Using Ion Beams. Izd. LeninUniv. Leningrad USSR. 1977, 160(in Russian)
[17] Maen D, Spajser V, Libisch A et al. Electronic and Ionic Spectroscopy. Moscow: Mir, 1981, 467(in Russian)
[18] Chegsmrum Ch. ibid, 281～344
[19] Ajnspruk N, Brain D. Plasm Technology in SLIS Production. Moscow:Mir, 1987, 362(in Russian)
[20] Vjatkin A E. Bulletin of USSR Acad Of Sciences. 1986, 4:90～96(in Russian)
[21] Broudaj I, Merej Dzh. Physical Basis of Microtechnik. Moscow:Mir, 1985, 2682(in Russian)
[22] Problems in Kinetics and Catalysis. Moscow: Nauk, 1978, Vol. 17, 5～10 205(in Russian)
[23] Dodson P J, Holland B W, Richardson N N. Vacuum, 1983, 33:1112－1118
[24] Newns D W, Makoshi K, Bruko R et al. J Phys Scripta, 1983, 6:27～39
[25] Leonas V B. Rev Phys, 1979, 127:319～330(in Russian)
[26] Bodrov A E, Dalidchik F I, Kobalevskii S A et al. Ion Beam Methods for Studying Processes of Collision between Molecules and Solid (Metal). Preprint. Institute of Chemical Physics, 1988, 24
[27] Winters H F. J Appl Phys, 1972, 43:4809～4817
[28] Bykov V, Dalidchik F, Kovalevski S et al. Proc. 6th Int Symp Heterog Catalysis; Sofia Publd Bulgarian Acad Of Science. 1987, Part I. 348～352
[29] Bykov V N, Kobalevskii S A. Surface, 1986, 6 9:140～144.(in Russian)
[30] Darko T, Baldwin D A, Shamir N et al. J Chem Phys, 1982, 76:6408～6412
[31] Rebentrost F, Rompa K L, Ben-Shaul A. Chem Phys Lett, 1982, 77: 394
[32] Val'mera F, Laser Spectroscopy of Atom and Molecule. Moscow:Mir, 1979, 432(in Russian)
[33] Lemokhov V S. Laser Photoionization Spectroscopy. Moscow:Nauk, 1987, 320 (in Russian)
[34] Demtroeder V., "Laser Spectroscopy" Moscow. Nauk 1985 607p (in Russian.)
[35] Sarkisov O M, Chekis S G. Chem Rev, 1985, 54:396～417(in Russian)
[36] Vedeeva G V, Zasavcikii I I, KoloshnikovV G et al. Second USSR-France Symposium on Optical Equipment Construction. Moscow:Institute of Physics Acad Nauk USSR, 1981, (in Russian)
[37] Evenson K M, Broida H P, Wells S et al. Phys Rev Lett, 1968, 21:1038～1043
[38] Braun V R, Krasnoperov L N, Panfilov V N. Quantum Electron, 1980, 7:1895～1905(in Russian)
[39] Gerchenzoh Ju M, Ilin C D, Kishkovich O P et al. Chem Phys, 1983, 2:488～494(in Russian)
[40] Broude C V, Gerchenson Ju M, Ilin C D. Dokl AN USSR, 1975, 233:366～369(in Russian)

[41] Sarkisov O M, Sbiridenkov E A, Suchekov A F. Chem Phys, 1982, 1:1155～116(in Russian)

[42] Zharov V P, Letokhov V S. Laser Optico-Acoustic Spectroscopy. Moscow:Nauk, 1984, 425 (in Russian)

[43] Fairbahks W M, Hansch T W, Schawlow A L. J Opt Soc Amer, 1975, 65(1):199～212

[44] Becker K H, Haaks D, Tartarczyk T. Z Naturforsch, 1974, Bd 29a:829～840

[45] Johnson P M. Acc Chem Res, 1980, 13:20～36

[46] Kubiak G D, Sitz G O, Zare R N. J Chem Phys, 1985, 83:2538～2551

[47] Achmanov S A, Koroteev I I. Non-Linear Optic Methods in Spectroscoy of Scattered Light. Moscow: Nauk, 1981, 327(in Russian)

[48] Bray R G, Hochstraser R H, Sung H N. Chem Phys Lett, 1975, 33:1～4

[49] Letchov V S. Application of Laser in Spectroscopy of Photochemistry. Moscow:Nauk, 1983, 327(in Russian)

[50] Thorman R P, Anderson D, Bernasek S L. Phys Rev Lett, 1980, 743～747

[51] Bernasek S L. Chem Rev, 1987, 87:91～100

[52] Ckljarov A V, Rozanov V V, Kisljuk M Y. Kinet Katal, 1976, 19(2):416～423(in Russian)

[53] Gudzuk J W, Luntz A C. Surf Sci, 1984, 144:429～444

[54] Zhizhin G N, Moskaleva M A, Shomina E V et al. Surface Polarizations. Eds(Agranovich A M, Mills D A. Amsterdam) North-Holland:1962

[55] Zhizhin G N, Moskaleva M A, Shafranovskii P A, Shub B R. Acta Phys Hung, 1987, 61:19～22

[56] Shafranovskii P A, Cinev M Ju, Shub B R. Kinet Katal, 1988, 29:1420～1422(in Russian)

[57] Porter G. laser Chemistry. Proc Conf London 1978, Amsterdam:Elsevier, 288～298

[58] Busch G E, Rantapies P M. Science, 1976, 194:276～279

[59] Bradley J N, Fast Reaction. Oxford:Clurendon Press, 1974

[60] Gershenzon Ju M, Rozenshtein V B, Spasskin A I et al. Dokl AN USSR, 1972, 205:624～628 (in Russian)

[61] Gershenzon Ju M, Kovalevskii S A, Rozenshteni V B et al. Dokl AN USSR, 1974, 219:1400～149 (in Russian)

[62] Basiliev N M, Kovalevskii S A, Ryskin M E et al. Kinet Katal, 1982, 23(5):1199～1207(in Russian)

[63] Semenov N N. Acta Physicochemica, 1943, 93～98

[64] Frank-Kameneschkii D A. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetis. Moscow:Nauk, 1967, 491(in Russian)

[65] Schuth F, Henry B E, Schmidt L D. Adv Catal, 1993, 39:51

[66] Imbihl R, Cox M P, Ertl G. Chem Phys, 1986, 84:3519

[67] Hartmann N, Imbihl R, Vegel W. Catal Lett, 1994, 28:273

[68] Tsitsoponlos L T, Tsotsis T T. Surf Sci, 1987, 187:165

[69] Vayenas C G, Lee B, Michaels J. J Catal, 1980, 66:36

[70] Rausenberger G, Swiech W, Rastomijee C S et al. Chem Phys Lett, 1993, 215:109

[71] Ladas L, Imbihl R, Ertl G. Surf Sci, 1988, 198:42

[72] Sander M, Imbihl R, Ertl G. J Chem Phys, 1991, 95:6162

[73] Vishneskii A L, Sachenko V I. React Kinet Catal Lett, 1989, 38:187

[74] Gardner P et al. Private Communication

[75] Block J H. Private Communication

[76] Barelko V V, Volodin Y E. Kinet Katal, 1976, 17:112(in Russian)
[77] Cox M P, Ertl G, Imbihl R. Phys Rev Lett, 1985, 54:1725
[78] Engel W,Kordesch M E, Rotenmund H. Ultramicroscopy, 1991, 36:148
[79] Teliops W, Bauer E. ibid. 1985, 17:57
[80] Swiech S, Rausenberger B, Engel W et al. Surf Sci, 1993, 294:297; 287/288:235; 1994, 307:138
[81] Van Tol M F H, Gielbert A, Nieuwenhuys B E. Catal Lett, 1992, 16:297
[82] Gorodetskii V, Block J H, Drachsel W et al. Appl Surf Sci, 1993
[83] Sander M, Imbihl R, Schuster R et al. Surf Sci, 1992, 281:159
[84] Van Tol M F H, Gielbert A, Nieuwenhuys B E. Appl Surf Sci, 1993, 67:179
[85] Van Tol M F H,Gielbert A, Nieuwenhuys B E. Chem Phys Lett, 1993, 205:207
[86] Gorodetskii V, Drachsel W, Block J H. Catal Lett, 1993, 19:223
[87] Gorodeskii V, Block J H, Drachsel W. Appl Surf Sci, 1994, 76/77:129
[88] Gorodetskii V, Lauterbach J, Rotenmund H H et al. Nature, 370:277
[89] Ernst N, Bodech G, Gorodetskii V et al. Surf Sci, 1944, L1211
[90] Manneville P. Dissipative Structural and Weak Turbulence. London:Acad Press,1990
[91] Enderlein J. Phys Lett, 1991, 156A:429
[92] Graham M D, Kevrekidis I G, Ertl G et al. Science, 1994, 264:80
[93] Lauterbach J, Retermund H H. Catal Lett, 1994, 27:27
[94] Asakura K, Lauterbach J, Retermund H H et al. J Chem Phys, 1995, 102(20):8175～8184
[95] Shirai M, Inone T, Onishi H et al. J Catal, 1994, 145:159
[96] Srinivas G, Chuang S S C, Balakos M W. AIChE, 1993, 39:530
[97] Chung S S C, Pien S I. J Catal, 1992, 135:618
[98] Tamaru K. Adv Catal, 1964, 15:65
[99] Balakos M W, Chuang S S C. J Catal, 1995, 151:253～265; 266～278
[100] Tamaru K. Nature, 1959, 1b83:319; Happel J. Catal Rev, 1972, 6:221;Bennett C O. Catal Rev, 1976, 13:121; Mills P L, Lerou J J. Rev Chem Eng, 1993, 9:1
[101] Slygin A, Frumkin A. Acta Physicochim USSR, 1946, 12:327
[102] Yamada T, Onishi T, Tamaru K. Surf Sci, 1983, 133:533
[103] Yamada T, Iwasawa Y, Tamaru K. Surf Sci, 1989, 223:527
[104] Kisliuk P G. J Phys Chem Solids, 1957, 3:95; 1958, 5:5
[105] Lombards S J, Bell A T. Surf Sci, 1991, 245:213
[106] Takagi N,Yoshinobu J, Kawai M, Phys. Rev. Lett, 1994, 73:292
[107] Ueno A,Onishi T,Tamaru K. Trans Faraday Soc, 1971, 67:3585
[108] Yamashita K, Naito S, Tamaru K. J Catal, 1985, 94:253
[109] Nishimura M et al. Proc 9th Intern Congr On Catal. Eds(Philip M J, Terna M). 1998, Vol 4. 184pp
[110] Iwasawa Y. in:Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis. Eds(Joyner R W, Van Santen R A, Kluwer). 1993, 287
[111] Block J, Kral H. Z Elektrochem, 1959, 63:182
[112] Takahashi K, Miyamoto M, Shoji K et al. Catal Lett, 1988, 1:213
[113] Onishi H, Aruga T, Iwasawa Y. J Catal, 1994, 146:557
[114] Srinivas G, Chuang S S C. J Phys Chem, 1994, 98:3024
[115] Sachter M H, Ichikawa M. J Phys Chem, 1986, 90:4752

[116] Onishi T, Tamaru K. Trans Faraday Soc, 1771, 67:1529
[117] Kondo J, Domen K, Maruya K et al. J Chem Soc Farad Trans, 1990, 86:397;3021;3665
[118] Komaya T, Bell A T. J Catal, 1994, 146:237
[119] Lizuka Y, Onishi Y, Tamaru K et al. J Catal, 1980, 64:437
[120] Srinivas G, Chuang S S C, Debnath S. J Catal, 1994, 148:748
[121] Radcie A A, Smirnov B M. Handbook of Atomic and Molecular Physics Atomizdat. 1980, 264pp
[122] Keil F J. Studies in Surface Science and Catalysis. 2001,133:41～55
[123] Wagner C, Hauffe K. Z Elektrichem, 1939, 45:409
[124] Kokes R J, Tobin H, Emmett P H. J Am Chem Soc, 1955, 77:5860
[125] Bennett C O. AIChE J, 1967, 13:237
[126] Kobayashi M, Kobayashi H. J Catal, 1972, 27:100
[127] Pekar M, Koubek I. Chem Eng Sci, 1997, 52:2291
[128] Froment G F. in:Unsteady State Process in Catalysis. Matros Y S.(Ed) VSPBV Utrecht, 1990, P57
[129] Quinta Ferreira R M et al. Computers Chem Eng,1996, 20:1201
[130] Bassett D W, Habgood H W. J Phys Chem, 1960, 64:769
[131] Mills P L, Dudnkovic M P. Computer Chem Eng, 1989, 13:881
[132] Van Der Linde S C et al. Appl Catal, 1997, 151:77
[133] Kobayashi H, Kobayashi M. Catal Rev Sci Eng,1974, 10:139
[134] Bennett C O. Catal Rev Sci Eng, 1976, 13:121
[135] Renken A. Chem Eng Tech, 1990, 62:729
[136] Gleaves J T, Ebner J R, Kueckler T C. Calal Rev Sci Eng, 1988, 30:49
[137] Gleaves J Y, Yablonski G S, Phemawadee P. Appl Catal,1997,160:55
[138] Yablonski G S, Olea M, Marin G B. J Catal, 2003, 216:120～134
[139] Bennett C O. Adv Catal, 2000, 44:329
[140] Nijhuis T A, Van Der Broche L J P, Linder M J G et al. Chem Eng Sci,1999, 54:4223
[141] Shektnom S O, Yablonski G S, Gleaves J T et al. Chem, Eng Sci, 1999, 54:4321
[142] Hinz A, Anderson A. Chem Eng Sci,1999, 54:4447
[143] Hinz A, Nilsson B, Andeerson A. ibid, 2000, 55:4395
[144] Stoick M, Buyevskaya O, Hobenberger M et al. Catal Today, 1996, 32:163
[145] Stoick M, Wolf D, Baerns M. Chem Eng Sci, 2000, 55:2875
[146] Gerlach T, Baerns M. Chem Eng Sci, 1999, 54:4379
[147] Shannon S L, Goodman J G. Chem Rev, 1995, 95:677
[148] Hinrichsen O, Rosowski F, Muhler M et al. Stud Surf Sci Catal,1997,109:389
[149] Mikhailov A, Ertl G. Chem. phys. Lett., 1995, 238(1,2,3):104～109

第四章　反应分子的活化:分子束和表面的相互作用

在本书第三章中,介绍了用射流方法考查振动和电子——激发分子在表面上的减活,以及在第六章中将介绍所得的研究结果。严格地说,射流方法并非是测定激发吸附分子向固体传递振动或电子能量速率的直接方法。在这两章中还测定了振动调节系数 ε 和分子在表面上的寿命 τ_s,按公式 $\tau=\tau_s(1/\varepsilon-1)$ 求出了振动减活时间[1]。

用直接方法研究从分子向表面传递能量的速度也已在第三章中指出,那就是分子束。在文献中,应用分子束方法研究激发分子在表面上的减活的工作,始于20世纪70年代初[2~6](参见第三章第一节中一),在以后的年代里,这个领域内的工作迅速增加,这里先来谈一下这方面的情况。

第一节　分子束和吸附分子的散射动态学

分子束和固体表面之间的能量交换是用光学方法,通过检测反射气体束中处于不同能态的物种进行研究的。动力学能(散逸分子的平动能 T_t)则借助飞行时间质谱法测定。然而,分子和表面相互作用时,有关能量交换的信息,总是由分子的角分布获得。

在分子的弹性散射时,实际上和表面并无相互作用,而是呈镜面反射。在分子束的刚性散射时,才可以直接研究和表面的能量交换机理。这时,可以观察到表面的动力学能(T-V_s)、转动能(R-V_s)以及振动能(V-V_s)的交换。

一、单一能量的原子束

根据 T-V_s 能量交换,最简单的实验是惰性气体 He、Ar、Kr、Xe 等在一定平动温度下向加热表面的单一能量原子束的散射,从加热表面散射的原子束的动力学能量测定指出,原子散射温度 T_t 一般比表面温度 T_s(原子的平动冷却)要低很多。从石墨表面散射的惰性气体的 $T_t \ll T_s$[7]。随着 T_s 温度的增高,原子束的温度自然也随之增高,然而高温时,这一提高,即 T-V_s 交换就会显著地减慢。在 $T_s=2500$ K 时,对 He 来说,$T_t=550$ K,对 Ar 为 $T_t=700$ K,Kr 为 $T_t=800$ K 和对 Xe 为 $T_t=900$ K,也就是说,随着原子量的增大,能量交换也随之增大,相应地,散射束的角分布,对 He 十分明显,偏离 $\cos\varphi$(参见本书第三章图 3-4)的程度远远大于重气体的。T-V_s 交换的概率同样也取决于固体的性质。在较重的金属上,物种的分布更为突出,而在较轻的金属上,则更弥散[8],当有吸附层时,例如,CO 在 Pt-Ni

上,惰性气体和表面的能量交换可以得到一定程度的改善。

许多这样的规律,可用固体上有吸附物种来说明:因为在这一过程中,能量交换自然是增加的。根据原子(和分子)束和表面相互作用实验的一般规律,可以认为,在表面的高温度 T_s 和相互作用的低能量(低的吸附热 Q)时,束中的高能物种(高平动温度 T_t)有利于弹性相互作用(镜面反射);在低的 T_t 和 T_s 以及大的 Q 时,则有利于按"俘获-脱附"机理进行的刚性相互作用。通常名词"俘获"一般被用于物理吸附,而名词"黏着"则用于化学吸附。按照 Weinberg[9] 的意见,弹性散射(镜面反射)在 $D/kT_t \geqslant 2.5$ 时进行,这里,D 表示吸附阱的位能深度,而刚性散射则在 $0.25 \leqslant D/kT_t < 2.5$ 范围内发生,同时,"俘获-脱附"则在 $D/kT_t = 2.5$ 时进行。在文献[10]中,发现在 Pt[111]上束有两种散射:一是呈镜面的并与 T_s 无关;二是完全的热调节。

在原子束散射时,多声子激发的概率随着落入原子质量的增大,能量以及固体中低频振动密度——声子的增大,将会迅速增加[11]。在 He 原子散射中,单声子转移已为[12] 借助高分辨飞行时间质谱,根据散射原子的速率($v/v \approx 0.8\%$)所证实。金属表面的声子光谱则可从金属上的单层惰性气体由 He 束的散射来测定[13]。

原子束和金属以及半导体的刚性相互作用是形成电子-空穴对的另一个机理。这例如,Xe 原子束已证明,可以在半导体中激发形成电子-空穴对。当轻原子,如 He 散射时,电子-空穴对的激发效果并不大($<10\%$)。在金属中,于低 T_s 和束的能量又不大的情况下,电子-空穴对的激发概率会有所增加。

二、单一能量分子束,平动能量(T-V_s 交换)的变化

在研究分子束和表面相互作用时,由于相互作用的分子有较多自由度数而出现了新的可能性。在它们和表面作用时,可以观察到不仅有平动能量的,而且还有转动、振动和电子能量的变化。对最简单分子 H_2、HD 和 D_2 已经除了 T-V_s 能量交换之外,还存在可能的 R-V_s 和 V-V_s 交换。现在先从 T-V_s 交换开始观察,这主要是根据分子束散射的角分布进行研究的。在这样的情况下,能量交换很强烈地依赖于表面的纯度。例如,当 H_2 在 Pt(111)上散射时,就发现纯粹的镜面反射(参见本书第三章图 3-4),而在覆盖吸附 CO 的表面上,则是刚性的[14]。显然,H_2 分子之所以能有效地交换能量是和吸附 CO 的低频率变形振动有关。

现在再来介绍一下脱附物种,也就是离开表面的束的能态的结果。

在许多研究中,研究了脱附分子从单晶表面的角分布。和分子束散射一样,关于脱附分子的平衡性和非平衡性是根据 Knudsen 定律[3,6] 正确与否为判据的。首先,脱附分子偏离平衡是在文献[15]中被注意到的。根据飞行时间质谱的结果,从多晶体 Ni 上脱附的 H_2 分子具有 Maxwell-Boltzmann 分布,但这时 $T_t \approx 0.45\,T_s$。

从 Ni 晶面[111]和多晶 Ni 上脱附的氢的能量分布取决于表面上的污染。部

分覆盖的硫可以明显提高脱附束的方向——达到 $\cos^4\varphi$[16]。然而,晶面[110]几乎对杂质毫不敏感。H_2 从其脱附时,观察到完全的平衡和 $\cos\varphi$ 定律的正确性。测定脱附分子 H_2、HD 和 D_2 角分布的主要结果是:对表面垂线或多或少有强力方向的脱附流,相应于定律 $\cos^n\varphi$,这里 $1\leqslant n\leqslant 9$。按照 Goodman 的模型[17],脱附分子在一般情况下是不平衡的($T_t\neq T_s$),但是在和表面垂直 $T_\perp$ 和切线 T_{11} 方向上,于不同温度下都应该有 Maxwell-Boltzmann 分布。这一形式上的模型,已在文献[18]中做了验证。这里,分子 H_2、HD 以及 D_2 从 Ni 脱附的速率分布是用飞行时间质谱在所有脱附角进行了测定。相应于文献[17],还指出了能量与脱附角有关。在 T_s 温度 949～1143 K 的范围内,平均能量和 T_s 成正比,其中在垂直方向($\varphi=0°$)的 $T_\perp$ 要比 T_s 高 70%,而在切线方向($\varphi=90°$)的 T_{11} 和 T_s 大概相等。

由吸附分子带走过剩位能的原因常常和预吸附状态——前体(参见本书第六章第一节)有关。最为广泛的依然是第一种模型——van Willingen[19]之一。按照该模型,分子通过活化能为 E_a 的某种活化状态转化成化学吸附态。根据微观可逆原理(精细平衡),对脱附来说这也是正确的,即分子通过活化状态而脱附。由此,可对角分布引入方程式

$$I=I_0[(E+\cos^2\varphi)/(E+1)\cos\varphi]\exp(-E\tan^2\varphi) \qquad (4-1)$$

其中:$E=E_a/RT_s$,由此可算出吸附的活化能。

经不同修饰过的这个模型,假定具有不同活化能的活心中心的分布[20]或者,“不连续的不均一性”,即存在除了活化吸附中心之外还有直接的未活化中心[21],所得方程式和 van Willigen 方程式(4-1)一样,在许多情况中都要比 $\cos^n\varphi$ 更好地接近于分子散射的角分布。

在较近的工作中[22,23],脱附分子的角分布以及分子按速率的分布,已经根据具体的表面位能模型作了计算。例如,在文献[22]中,指出,从 Cu 在低 T_s 时,脱附的 H_2 和 D_2 以 $E_t\approx1.0$ eV 聚集在垂直方向(参见本章第一节中四)。E_t 这样的增大是和“进入”位能垒上的位能面的形状有关,也就是说,和 van Willingen 方程(4-1)有同样的本质。

随着分子中原子数的增多,吸附的概率也随之增加,同时调节概率也增加,而分子束的散射角分布接近 $\cos\varphi$。West 和 Somorjai[24] 研究了许多不同分子从结构为(5×1)的洁净立方晶面 Pt(100)于 $T_s=450$～1000 K 和 $T_t=300$ K(热束)时的散射。几乎所有研究过的分子:CO、N_2、O_2、NO、H_2、O_2、CO_2、N_2O、C_2H_6、NO_2 都在镜面反射附近散射达最大值,尽管角分布的宽度有所不同,这就指出了非完全调节。只有 NH_3 指出了分布接近于 $\cos\varphi$。同样还观察到从覆盖石墨层的 Pt(100)的散射。随着 T_s 的增加,分布保持更宽,即开始出现和表面有更强的能量交换。文献[24]的作者认为,如果分子的热平动能接近于表面原子的振动能,T-V_s 交换就会减慢,同时,分子是镜面反射的,而不被吸附,Pt(111)以及 Pt+C 上的低频(约 0.02 eV)表面声子不呈局域的,将在低温下完全激发,同时这时的 T-V_s

交换概率就变成最小的。

CO束在覆盖CO吸附层的Pt(100)上,以及 C_2H_2 束在覆盖 C_2H_2 吸附层的Pt(100)上的散射,出现了完全不同的图像。这里,和分布的cosφ定律相当。在这种情况下,吸附分子和落入分子的相互作用被激发,可以形成低频率的表面振动,这就保证了有效的能量交换。

在研究 O_2 束从钨表面于 $T_s=1000\sim2800$ K散射时得到了近似的结果[25]。在这种情况下,在洁净的钨上,散射几乎是镜面的;同时,当表面已为氧覆盖时依旧有扩散。借助飞行时间质谱,直接测定的 O_2 分子的速率说明 ,从洁净钨于高温 T_s(>1500 K)时,束的落入和反射分子的速率是等同的,但在覆盖有氧层的钨上,散射时并未观察到这样的相等性。

在Ertl和同事们的工和中[26],在另一个晶面Pt(111)上发现了吸附概率很小的(黏着系数在300 K时 $S_0=0.06$ 和在600 K时为0.025)CO束几乎是镜面散射。当CO在Pt(111)的情况下,则按 $S_0=0.84$ 的完全的热调节进行,按cosφ定律的散射和 T_s 以及 T_t 无关。

现在把注意力转到铂和结构与之相同、而其他金属性质不同的晶面(100)和(111)上。它们不仅在研究调节时,而且也是研究许多吸附和催化性质时出现的,Pt(100)和Pt(111)在CO束散射方面也可能有不同的行为。这是由这些晶面结构有不同的稳定性引起的:在洁净晶面Pt(100)上、结构(5×20)或六方的是稳定的,而在覆盖吸附质的晶面(100)——1×1的结构上则较稳定。在这样的结构上再构时需要时间,而晶面(100)暂时还没有再构结构,实际上"并未和分子"反应,也没有和它们交换能量,而在晶面(111)上,在和吸附质相互作用时,结构并不需要再构。

三、转动能(R-V_s 交换)的变化

如果转动能级和固体声子的能量接近,那么,表面原子的振动能就可以转移为散射或脱附分子的转动激发,能量转移的概率取决于分子相对于表面的定位。

分子 H_2、HD和 D_2 从表面散射时测定的不仅有角分布,在许多工作中,还有转动能级[2~4,26,27]。根据文献[26],观察到 H_2、D_2 和HD分子束从Pt[111]和Ni(111)表面的散射图很不一样:对 H_2 是镜面反射的,而对 D_2 和HD则是更扩散的。分子HD和 D_2 的转动能级远远低于 H_2 的(约4 kJ/mol)。所以,对 H_2 分子观察不到,而对 D_2 和HD,由于可能和单声子相互作用的关系,角分布扩大了。

H_2、D_2 和HD分子束在LiF、Pt、Ag上散射时,在文献[28~30]中特别研究了分子束HD从Pt(111)[29]和从Ag(111)[30]的散射,于研究散射强度中观察到各个能级的选择激发。分子HD是不对称的转子,同时,散射时可以在不同角度观察到和转动转移0→1、0→2、1→2等(与 H_2 和 D_2 不同)相应的一定散射角处有尖锐的峰。作者认为,类似的调制将受到表面上呈物理吸附状态分子联结部分的限制,这里,转动量子将发生共振激发。

和表面相互作用后，分子转动态的变化已以 NO 分子束为例作了详细研究，而且还研究了 NO 分子的脱附能。分子按转动能的分布用 LIF[参见本书第三章二、(1)]方法进行了测量。在文献[31,32]中，还测定了分子束中分子的自旋轨道状态。

在 Ru(001)上的脱附分子的平动温度 T_t 借助 LIF 光谱中的多普勒线增宽测定[33]。在 $J=6\frac{1}{2}$ 时(J 为转动能级) T_t 和 $T_s=460$ K 十分一致，但是对于高转动能级，光谱中的线变得更窄。这表明这样的分子的动力学能 E_t 降低了。

研究散射和脱附分子 NO 时，暴露的最有特征的现象是转动冷却。在许多情况下研究 NO 在 Pt(111)上的散射和脱附分子[32,34,35]时，证明了按转动能的 Boltzmann 分布。但是，几乎在所有情况下，转动温度 T_r 都低于表面温度 T_s。转动能的调节要比振动能的坏很多，是随温度上升而下降的。在图 4-1 中示出了 NO 和 Pt(111)相互作用时平动能、振动能以及转动能的调节系数 ε 与温度的关系[35]。在 300 K 时 ε 接近 1，在 1000 K 时，它下降到了很小的值。在 Pt(111)上，T_r 大概为 T_s 的 70%，对低转动能级($J=0.5\sim10.5$)的自旋轨道温度也低于 T_s，只有在 $J=30.5$ 时，才和 T_s 一致。根据文献[32]作者的意见，在低转动能级上激发的分子比在高能级上激发的分子容易吸附。

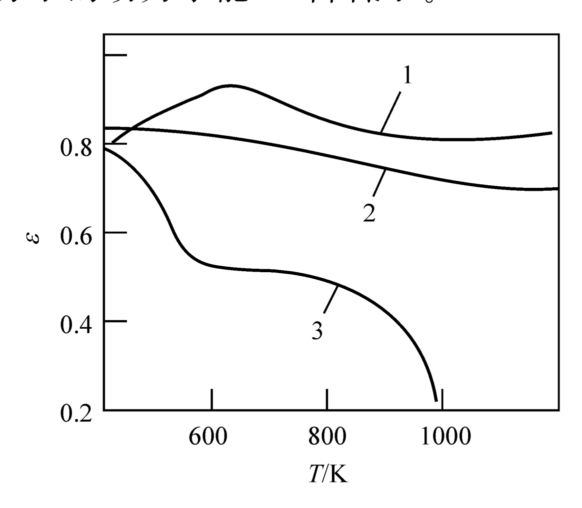


图 4-1 NO 和 Pt(111)相互作用时平动能(曲线 1)、振动能(曲线 2)和转动能(曲线 3)的调节系数 ε 和温度的关系

转动冷却效应依赖于表面上有无别的气体。例如，NO 在 Pt(111)上于低温下($T_s<300$ K)散射时，观察到了完全的转动调节，即 $T_r=T_s$。这可以通过在表面上存在 NO 分子(或者 C 或 O) 的吸附层来说明。在高温下($T_s>450$ K)，Pt(111)没有吸附气体，表面是空白的，这时 $T_r<T_s$[34]。随着 T_s 的增加，在保留平动调节的情况下转动调节减小了。在许多情况下，观察到 T_r 力求达到与表面类型略有关系的某一极限。对 NO 在不同 Pt 晶面上的散射，这个极限为 $T_r=(440\pm20)$ K[34]，对 NO 在 Ge 上的散射，则有 $T_r=(400\pm20)$ K[36]。

NO 束和 Ag(111)表面的相互作用是研究得最详细的[37~40]。已经发现转动温度和表面温度以及束的平动温度呈线性关系[37]，可表示为

$$T_r = aT_t + bT_s \tag{4-2}$$

其中，$a<1$，$b<1$，是与 T_r 及 T_s 无关的常数。

当 NO 在 Ni 上散射时，部分 NO 分子有相应于式(4-2)的 T_r，而另一部分则有 $T_r=T_s$[41]。在 Ru(001)上脱附的 NO 分子的转动温度也低于 T_s[42]，在洁净的

Ru(001)上，$T_r=0.5\ T_s$。在氧化 Ru 上为 $0.7\ T_s$[43]。在洁净的 Ru 上，有相当部分的 NO 呈解离吸附，而在氧化的 Ru 上，则以分子形式存在。平动温度相应于转动能级 $9\frac{1}{2}$，并且低于 T_s。当 NO 在 C 上散射时，曾经发现过转动温度 T_r 在 $T_s<250$ K时等于表面温度[44]，同时在更高的温度下低于 T_s，在 $T_s>400$ K 时出现转动冷却，接着就偏离 Boltzmann 分布了。

当 NO 分子散射时，总是可以观察到转动冷却，而当热脱附时又总是发生另一种结果。例如，从 Pt(111)上热脱附时，在 175～375 K 范围内发现所有脱附分子的状态都有相等的温度，即 $T_r=T_{s,p\text{-}orb}=T_s$（其中 $T_{s,p\text{-}orb}$ 为 NO 分子的自旋轨道能级温度）[31]。

当 NO 从 Ir(111)脱附时，曾经还发现过转动加热现象，即 $T_r>T_s$[31]。类似效应的原因可能是 NO 的解离吸附，由于重新结合：$N_{ads}+O_{ads}\longrightarrow NO_g$。脱附时，多余的能量就可能部分地转移至转动。这很可能和 $T_r<T_s$ 相当，可以作为脱附不存在“化学” 机理的判据。

散射和脱附时转动冷却的理论，可以导出分子转动能转移呈平动能的各种模型以及考查 NO 和表面相互作用的位能特征[40,45～47]。例如，在文献[45]中，采用脱附前的 NO 仅作为二维转子和表面平行旋转。在有关转动能级和表面之间的相互作用的假定中，以及与之相应的按不同自由度能量平均分布的原理中，可以得到极限值 $T_r=T_s/2$，这和实验值大概相符[42]。然而在别的实验中并没有得到这样简单的关系。在类似的模型中[47]，还发现转动冷却分子也是服从按 E_r 的 Boltzmann分布的。其中在一级近似中，T_r 仅由分子的转动常数所决定，和表面位能阱的深度无关。理论并不能根据极限 T_r 来解释。

在文献[48]中，假定模型是强烈制动的转子，在垂直于表面的 NO 分子热脱附时，占有变形振动就会向带有垂直表面指向力矩的转动转移（倾倒）。脱附时间要比分子的转动周期小，结果是不再发生分子和表面之间的能量交换。注意[47]：NO 在 Ag(111)上散射时，自由转动转子的能量转移至平动的机理更为可能。在 NO 于 Pt(111)上散射时，则更可能是强烈制动转子的机理[48]。

在文献[40]中，研究了转动能的两种组分。和表面平行的 $E_{r//}$ 与垂直于表面的 $E_{r\perp}$ 两种组分都具有转动冷却的特征：$E_{r//}<\frac{1}{3}kT_s$；$E_{r\perp}<\frac{2}{3}kT_s$。

利用喷射到距晶面 Pt(111)2 mm 的线性极化激光束的 LIF 法分析分子 NO 时，用实验证明了转动数 $J>12.5$ 时，约为 20％NO 分子从 Pt(111)脱附，并且平行于表面转动。这个实验支持了制动转子机理[49]。

在位能为强烈的各向异性时，NO 分子在一定的定向下才能和表面相互反应。当转动量子数 J 很大的（大的 E_r）落入分子的快速转动时，将被相互作用的分子——表面的各向异性的组分所均化，也就是说，使和表面的相互作用降低，同时

也使黏着系数 S 降低，相应的按精细平衡原理的散射脱附时，转动温度 $T_r = T_s S$ 将随 J 的增大而下降，这里因为 S 是随 J 的增大而下降的[50]。

转动冷却（$T_r < T_s$）同样也在 H_2 和 D_2 的分子束在 Cu(110)和 Cu(111)上散射时观察到[51]。另外，还有 H_2 在多晶态 Pd 上[52]、N_2 在 Pt(111)上[53]，CO 及 CO_2 在 Pd 箔上[54]、NH_3 和 O_2 在 Pt(111)上[55]、HF 在 LiF 上[51]，CO 在 LiF 上[35]以及 I_2 在 LiF 上[56]等。在后一种情况中，I_2 散射束的平动和转动温度于 $T_s > 300$ K 时相应于 T_s，而 $T_r \ll T_s$。寿命(5MKS)则根据分子束的调变测定，吸附分子未能成功地从位能阱逸出，而 T_r 则可以和 T_s 相匹敌。

四、振动激发（V-V_s 交换）的变化

相对来说，报道散射分子束的振动激发的工作并不多。有关这种激发（V-V_s 交换）的假设都是基于间接的数据。例如，在文献[57]中，曾经研究了 NO 束从 Pt(111)的散射。根据关于角分布的数据计算了振动激发和减活的速率，激发按照"俘获-脱附" 机理进行，用多光子离子化(PPI)方法的测定，说明在 Pt(111)上化学吸附之后的 NO 有 $T_r = T_s$。

不久以前，用直接方法发现了自 Ag(111)散射的 NO 分子的振动激发[58]，激发的分子用 PPI 方法检测。激发到 NO($\nu=1$)的概率和落入分子的动力学能只有很小的关系，但却强烈地依赖于 T_s。活化能为 0.23 eV，这正好相当于 NO($\nu=1$)/NO($\nu=0$)的振动激发能。还发现高的 NO 分子散射速率是非 Maxwell 分布，而且几乎是镜面反射的。所有这些都表明是直接的刚性相互作用而不是"俘获-脱附"型的相互作用。所得结果可以用激发通过金属中的电子-空穴对转移来解释[59,60]。在上述[58]的工作中，还发现在散射 NO 分子的转动激发中观察到和 T_s 只有微弱关系，并发现在平动能转移到声子和转动能时，能量损失之间有逆变关系。这种关系和接近于表面的 NO 分子的定向有关：凡是能导致转动激发的定位和固体很少交换能量。

在研究 H_2 从表面 Ni(111)热脱附时曾指出[61]，在相应于脱附温度 290 K(β_1-H_2 型)的热脱附峰中，观察到脱附分子按 $\cos\varphi$ 规律的扩散分布，而在 370 K(β_2-H_2 型)的峰，则按 $\cos^{4.5}\varphi$ 规律分布[62,63]。作者对这个差别用氢在吸附和脱附时的活化机理各有特点作了解释。随着覆盖度 θ 的增加，吸附热也随之上升，而活化能则下降。β_1-H_2 型和 β_2-H_2 型的状态相应于不同形式的表面位能。在覆盖度 $\theta < 0.5$ 时(β_2-H_2 型)，脱附过程受经由位能垒出口（脱附完了）（图 4-2）通过的限制，而在 $\theta > 0.5$，β_1-H_2 型则受经由位能垒"进口（开始吸附）"通过的限制[图 4-2(b)]。相应地，对脱附时的 β_2-H_2 型还观察到平动激发，而对 β_1-H_2 型则可能是内部自由度（振动或转动）的激发。

脱附时（状态 β_1-H_2）在通道进口，H_2 分子成拉长了的振动激发状态脱附，H_2 分子就好像还没有成型，而在以后和气相中的分子碰撞时才热能化。对这样的状

态，在 H_2 和 D_2 的脱附动力学中观察到很不相同(同位素效应)的结果。

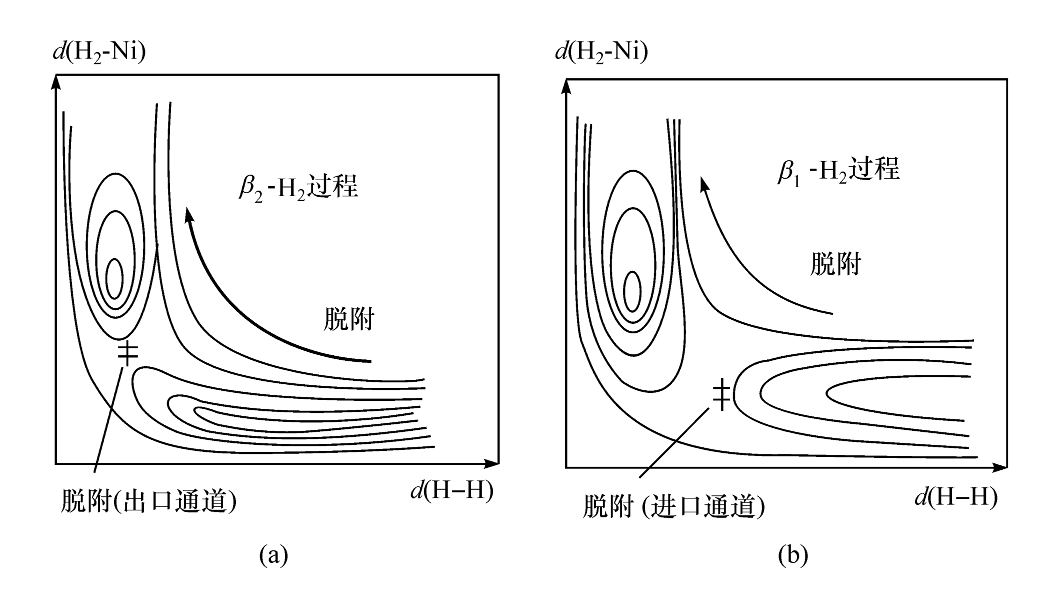


图 4-2　H_2 在 Ni(111)上脱附时 β_2-H_2(a)和 β_1-H_2(b)状态的位能面[61]

文献[64]的作者，在探讨 H_2 和 D_2 的振动激发机理时，于它们在 Cu 上缔合脱附中也得到了类似的结论。

单一能量分子束的最后部分可以注意到，尽管所述工作对催化并无直接关系，但它们给出了许多对了解吸附和催化基元过程很重要的结果：吸附中是否存在活化能垒？分子在碰撞下相互作用时分子的定向以及能量交换的概率是怎样的？这里包括着在和表面相互作用时，平动、转动以及振动激发的可能性；和表面相互作用时与表面性质以及结构有关的概率关系；特别是和表面再构的关系，表征激发和分子与表面相互作用时的位能关系等。

第二节　能量不同的分子束和表面相互作用的动态学

上节已经观察了单一能量分子束和表面相互作用后的能量变化。最近时间以来，发表了很多从事于“相反”的任务，也就是研究了给予分子束的能量对分子和表面相互作用有何影响的工作。重要的研究得到了在能量不同的分子束中，测定了分子按所有自由度的能量，根据原子组成(Auger 能谱)、结构(慢电子衍射 DSE)以及表面原子的电子能级(光电子能谱 XPS)表征了表面。

一、平动能(T-V_s 交换)的影响

在研究起始黏着系数 S_0 与分子动力学能的关系时，发现了各种非单值的关系。在研究 S_0 和分子束在表面上的入射角 φ_i 的关系时指出，黏着系数和入射束的平动温度 T_i 和物种速率的平方 v^2 成正比以及与 $\cos^2\varphi$ 有关。这时，只有物种束速率的垂直组分(平动能垂直组分 $E_\perp$)参与和表面的相互作用，吸附速率随

$$S_0 = kE_\perp = kE_i\cos^2\varphi_i \qquad (4-3)$$

迅速下降。其中，E_i 为物种的总平动能。

在大多数情况下，观察到对 T_s 有相对小的影响，在式(4－2)中，第一项显然比第二项意义更大。

式(4－3)的正确性已不止一次地为实验所证实。例如，H_2 在 Ni(111)晶面上的吸附概率实际上很可能和 T_s 无关，但却随 E_i 按规律式(4－3)而增大，即从 0.04 eV 时的 S_0＝0.05～0.12 eV 时的 S_0＝0.4[27]。按照 Palmer 等[26,65]的工作，氧于 700 K 在 Ni(111)上的 S_0 和表观活化能为～8 kJ/mol 与 T_i 有关。在 Ni 上也没有观察到 S_0 和 T_s 有关，但于 $E_\perp$ 从 0.7 kJ/mol 增大到 7 kJ/mol 时，S_0 从 0.2 上升到 0.8[66]，对 D_2 相应的 S_0 值要小些，同时只有在高能量时可以和 H_2 的相比(图 4－3)。根据文献[66]作者的意见，H_2 在离解吸附时与 D_2 不同，量子力学的隧道效应起了作用。

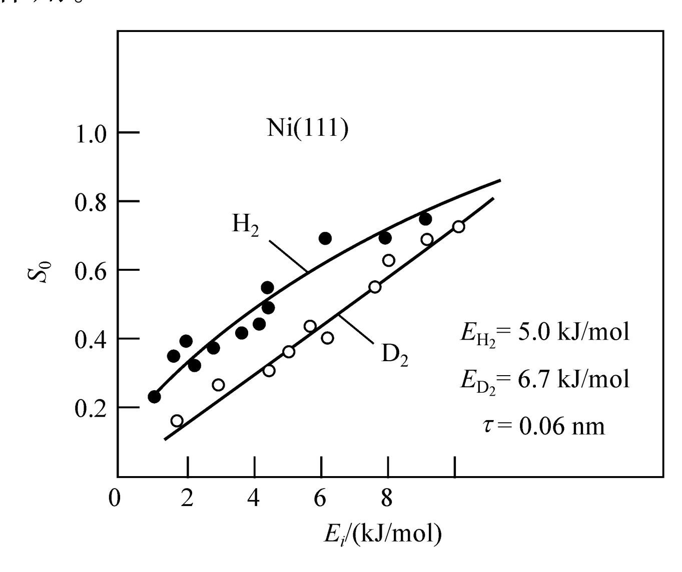


图 4－3　H_2 和 D_2 在 Ni(111)上的黏着系数 S_0 与分子束能量的关系[66]

Palmen 和 Smith[4]观察到 H_2 在 Pt(111)上 S_0 与束温的关系，这一关系相当于吸附活化能约为 8 kJ/mol。相当大的活化能是在研究 H_2 和 D_2 与 Cu[100]、Cu(110)晶面[20]以及 HD 与 Cu(111)和 Ag(111)[67]的相互作用时发现的。实验[20]已经借助"刚性"非振动固体模型做了解释[68]，并且认为对外扩散要相当大的活化能——12～25 kJ/mol，而对观察到的和 H_2 相比，D_2 的很大的 S_0 值并没有解释。

除了 S_0 随 E_i 按规律式(4－3)单调增大之外，还观察到在 $E_\perp$ 值一定时，S_0 有突然的变化。通常，这种关系的突变可用相应于 van Willigem 方程(4－1)吸附的活化能垒来解释。平滑的关系则可用由于出现不同能量分布的活化能垒表面的非均一性来说明。如果把对 $E_\perp$ 的关系微分，那就可以得到这种分布。

已详细研究过 N_2 和 W(110)的相互作用[69,72]。N_2 离解吸附的 S_0 的概率，随 E_i 从 0 kJ/mol 到 80 kJ/mol 增加 10 倍，而从 80 kJ/mol 上升到 200 kJ/mol 时则

从 5×10^{-3} ～5×10^{-1} 增加 100 倍。在 E_i=80 kJ/mol时突然上升(图 4－4,曲线 2)。一般来说,符合活化能垒模型。但是上升的非连续性表明,单一能垒的模型并不充分。体系 N_2/W(110)另外的一个特点:黏着系数 S_0 并不按规律式(4－3)与 $E_\perp$ 有关,而和整个能量 E_i 有关。文献[72]的作者对这一新的规律性,认为起控制作用的相互作用可能是通过位能垒的出口[图 4－2(a)]做了说明。如果如式(4－3)所示关系式,进行的将是“直接的” 活化吸附,即一次碰接表面。那么,在 S_0 和 E_i 的关系中就可以观察到非直接的吸附,或者“俘获-脱附”。这样的第二个关系还可以指出存在着“剧烈的”或者“动态的”前体(参见本书第七章第二节)。另一种解释[74] 包括表面的粗糙度,表面上一开始就出现的或者相互作用时产生的物种:可以多次和表面相互作用直到穿越位能垒的物种。

注意到直接相互作用相当于“碰撞”机理,而“俘获-脱附”的相互作用则与表面或吸附声子机理相当。还有一个规律性,那就是 S_0 随 $E_\perp$ 增加不变或者甚至减小,则一般可用存在长寿命的活动前体(参见本书第七章第二节)来解释。

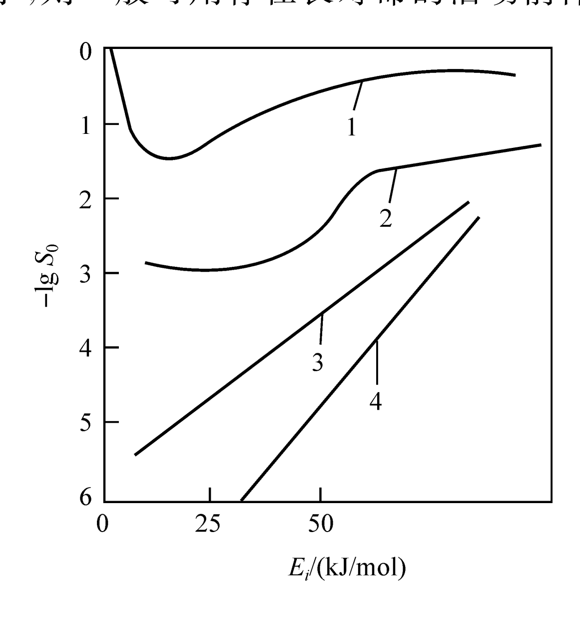


图 4－4 800 K 时在 W(110)上黏着系数 S_0 和 E_i 的关系[74]

1. O_2; 2. N_2; 3. CH_4; 4. CD_4

对氧在 Pt(111)上,S_0 对 $E_\perp$ 的关系,于 523～623 K 时,相当于吸附活化能接近 4 kJ/mol,然而,低于该温度,热或冷的 O_2 束将和表面同样相互作用[73]。对在 W(100)上的 O_2 束,于 $E_\perp$ =0.1 eV 时,S_0 = 0.1,同时于 $E_\perp$ =0.4 eV 时,S_0 约为 1。随着表面为 O_2 覆盖度的增大,S 将减小到在 θ=0.5 和 0.25 eV 时的 S=0 以及在 θ =0.5 和 1.3 eV 时的 S=0.5。由 S 随 $E_\perp$ 的关系可以计算出吸附时活化能垒的高度:于 θ=0 时的 0.12 eV 和 θ=0.5 时的 0.34 eV。然而,在 O_2 束的能量不大时($<$ 0.03 eV),S_0 将随覆盖度的增大而增大,而不是减小。这说明能量交换规律的复杂性(图 4－4,曲线 1)。文献[72]的作者用活动前体的模型解释了低能量时这种 S 随 $E_\perp$ 的非正常关系。

当 CO 和 W 相互作用时,发现 S_0 随 T_s 和 T_i 的增大而增加[74]。在文献[46]中对 CO 和 Ni(111)的相互作用曾发现另一种 S_0 随 $E_\perp$ 变化关系,于 $E_\perp<17$ kJ/mol时 S_0 =0.85,和表面覆盖度无关。这可用活动前体的分子吸附解释,根据作者的看法,这乃是进入吸附中心——原子 Ni 对 CO 的“不正确”的末端——氧原子代替了 C 或者和表面平行。很可能前体是制动的转子。关于后者已在本章第一节三中讨论转动冷却时说明。根据分子束对 Auger 能谱光点的渗析作用。已经对前体于 200 K 时的扩散速率的寿命做过评估。它们是 10^{-5} s$\leqslant\tau<10^{-1}$ s。在

大的 E_i 值时，S_0 可下降到 0.43，同时以后不再变化。作者认为，S_0 的降低可以通过仅由于分子改变成“正确”末端，即 C 原子于撞碰时直接吸附来说明：克服了 17～30 kJ/mol 的能量并立即无前体地解离化学吸附。这已为 Auger 能谱所证实。在 CO 和 Ni(100)相互作用时，于 T_s＝500 K 时，在分子束能量范围 6.5～21 kJ/mol内观察到了与能量无关的低值 S_0＝0.02。可见只有分子吸附进行[75]。

S_0 随分子束能量的增大而减小还在研究 CO 分子和 Ar 与 Ir(110)相互作用时观察到[76]。CO 在洁净的 Ir (110)表面上的 S_0 值，可从分子束能量 8 kJ/mol 时的 0.80 下降到 140 kJ/mol 时的 0.35。在每一种能量下，黏着系数在 200 ～500 K 的温度范围内都与 T_s 无关。作者对这种规律，用“俘获-脱附”型相互作用，低 $E_\perp$ 时的转移到高 $E_\perp$ 时的刚性散射来解释。在覆盖 CO 的洁净的 Ir (110)表面上，则 S_0 随 T_s 的关系，对 Ar 和 CO 是相同的，对在覆盖 CO 的表面上，氩的 S_0 值要比在洁净 Ir 表面上的大得多。这可能是由于 CO 吸附层提高了从气体向表面转移能量的效率。因此，在 CO 在金属上吸附的例子中，可以观察到吸附随分子束能量有不同的概率关系。随着 $E_\perp$ 的增加，S_0 也增大，可以用来表征直接的活化吸附。而 S_0 随 $E_\perp$ 增大而下降，则可在分子的非活化吸附或通过前体的吸附中观察到。

借助分子束，可以研究 S_0 随 T_i 和 T_s 的变化关系，并推导出一些结论[77]，那就是：对直接的非活化化学吸附，可用关系式 $dS_0/dT_i=0$ 和 $dS_0/dT_s=0$，而活化吸附则可用 $dS_0/dT_i>0$，和 $dS_0/dT_s=0$ 来表征。对通过前体进行的化学吸附，物理量 dS/dT_i 则取决于吸附物种的动力学能量的耗散机理。有三种主要机理：固体中的声子激发；动力学能转移至分子的转动以及形成电子-空穴对。所有这些机理都将在低温时导致关系式 $dS_0/dT_i<0$。经由最小值的随 T_i 对 S_0 的关系（例如 O_2 在 W 上，图 4-4）曲线表明，从低温 T_i 时前体的化学吸附机理转移成高温 T_i 时的直接化学吸附。

正如已经在本书第三章第一节二中注意到的，研究能量不同的离子束和表面相互作用时，实际上可以得到和分子束与表面相互作用研究一样的信息。在前苏联化学物理研究所中，Kovalenckii 等[78,79]研究了 N_2^+ 离子束和多晶 Pt 表面的相互作用。

分子离子的吸附概率 S_0 可通过比较高频场的共振频率在回旋质谱仪的传感器中的压力降速率和在没有共振场时的压力下降速率来测定。通过这些直线的斜率差就可以算出 S_0，给出测定的值 σ_i——通过电子撞击时的氮分子离子化的截面。在他们的实验中，当利用电子能量 $\sigma_i=2.87\times10^{-16}$ cm^2，并考虑到离子化的截面迅速随能量减小而下降。次级电子对离子化的贡献就可以忽略不计了。所得离子 N_2^+ 在铂上的吸附概率和能量的关系示于图 4-5 中。在双原子离子的解离吸附理论的范围内，每一个极大值可以看作和下一步电子激发态的离子“中和”相当。如果这样调整过的曲线并不是“仪器的效应”引起的，那么，所得关系的外形就可以证明。根据 Auger 能谱不仅观察到了非激发分子 N_2 分子的中和作用过程，

而且还有某些激发态 N_2^* 的共振中和作用 N_2^+ 。

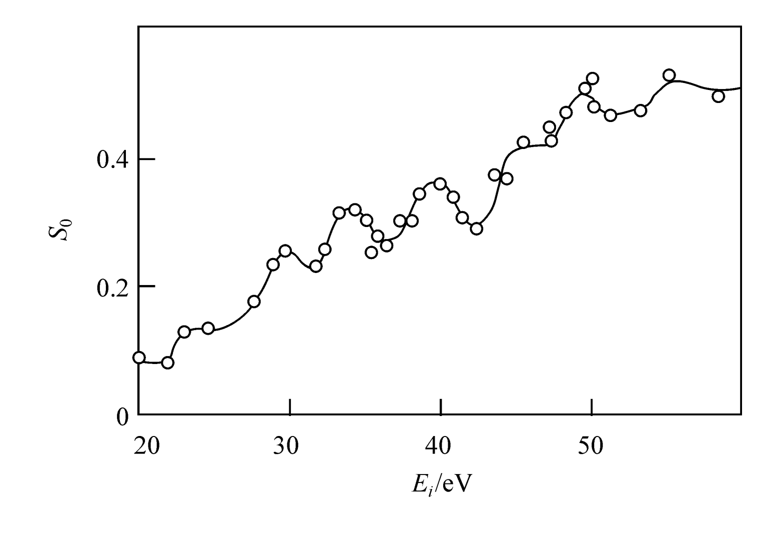


图 4－5　N_2 在多晶 Ni 上的吸附概率和离子束能量的关系[78]

在最近的工作中[80]，在离子动力学能量较小的情况下（E_t 从 0 eV 到 20 eV），研究了离子 N^+ 和 N_2^+ 在 Ni(100)和 Ni(111)表面上的吸附概率。对 N^+ 观察到 S_0 与 E_i 无关，而对 N_2^+ 则得到了既有最大值，又有最小值的曲线（图 4－6）。这些结果可以借助离子中和时有不同机理和吸附机理的模型进行解释。在低的 E_i 时，由离子共振中和获得的电子激发分子能以小的活化能（约 5 eV）进行解离吸附；在较高的 E_i 下，电子激发的分子则先吸附在表面上，而后进一步以高活化能解离；增大 E_i 时，N_2^+ 离子保持接近表面，同时，按 Auger 过程与 Ni 的 d——带中空穴的 σ-轨

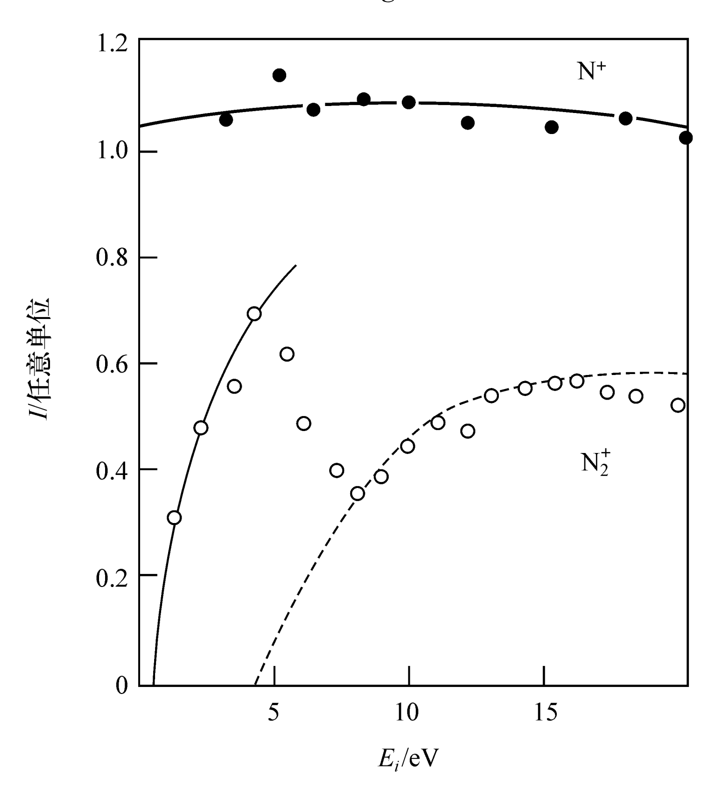


图 4－6　Ni(111)表面上，氮的吸附（根据 Auger 能谱数据）和离子束动力学能的关系[80]

道重叠成 N_2^+。

能量从 0 eV 至 20 eV 的 CO^+ 离子束，和 Ni(111)表面相互作用，曾在文献[81]中做过研究。在低 E_i 时，能发生 CO^+ 与 Ni 的 3d 轨道价电子的中和作用，并导致形成由内能高达 $E_{内能}=I(CO)-\varphi Ni(111)=8.7$ eV 的激发态之一的 CO(其中 I=CO 的离子化位能；φ 为 Ni 的脱出功)。

在低能时，CO 无解离的放热，吸附概率最大($H=-1.55$ eV)。这个能量可向固体转移。或者引起 CO 的脱附，这就应该在 $E_{CO^+}=3$ eV 有一个不大的 S_0 值。随着束能量的增大，几乎一开始就进行热中和解离：$CO+Ni_s \longrightarrow NiO_s+NiC_s$ 的反应。然而，这需要活化能。根据 Auger 能谱的数据。O_s 在 $E_i=2.7$ eV 时才在表面上出现。此后，它在表面上的浓度随 E_i 的增大而呈线性增加 。在表面上，呈未解离的 $NiCO_s$ 的量，则随 E_i 增加到约 7 eV 而下降。此后，保持近于不变。由离子束的实验数据计算出的 CO 的解离能等于 $E_{内能}+E_a$，这里 $E_a=E_i=2.7$ eV。对最高能垒的评估值为 11.4 eV，很接近于 CO 键的解离能 11.16 eV。所以，文献[81]的作者做出了这样的结论：CO 的解离是在能量>2.7 eV 的 CO^+ 直接碰撞下进行的，而不是 CO 在 Ni 表面上的催化解离。

Ni(111)和能量达 5～200 eV 的离子束 C^+ 和 O^+ 的相互作用，将会导致生成相应的碳化物 NiC 或者氧化物 NiO 层[82,83]，如果离子束 C^+ 投射到氧化物 NiO 上，或者 O^+ 离子束投射到碳化物 NiC 上，都会生成 CO，此时，在第一种情况下(C^+ +NiO)有效的相互作用将随束能 E_i 的增大而下降，而在第二种情况下(O^+ +NiC)则相反，随 E_i 而增加，反应 $O^+ + NiC \longrightarrow CO$ 则导致 CO 的脱附和生成 CO_2。

二、转动能(R-V_s 交换)的影响

在许多工作中，研究了处于这种或那种转动及振动激发态(R-V_s 及 V-V_s 交换)的分子和表面相互作用的概率。这样的分子可在热超音束中激发，或者在红外(IR)激光作用下有选择地激发，而散射分子的检测则可采用 LIF 方法。

考虑到已在本章第一节三中注意到分子束和表面相互作用之后的转动冷却现象，自然希望转动激发能影响到 S_0 值，对位能阱很深的体系(例如，对 NO 在 Pt 上的吸附，$Q=0.58$ eV)物理量 S_0 并不受激发分子转动能 E_R 的影响，在低的 Q 时，S_0 系随 E_R 的增大而下降，这可以用激发分子快速转动来解释。

在转动能的情况下，吸附概率取决于分子撞碰时的定位。在文献[40]中，曾以 NO 和 Ag(111)的相互作用为例研究过这一概率。所得结果指出，在碰撞能为 8 kJ/mol时，S_0 在和 N 原子一侧首次碰撞时，比从 O 原子一侧首次碰撞的概率高 70%，而对复杂的分子已注意到立体效应更大。

三、振动能(V-V_s 交换)的影响

由分子束振动激发的 CO 分子的减活已在文献[84]中做过研究。CO 在和多

晶银相互作用时，第二振动能级的减活概率，从 350 K 的 0.33 减小到 440 K 的 0.30。这时，相互作用的机理是表面“俘获”CO 分子时，接着振动能转移至转动能或表面声子能时的电子-空穴交换。企图通过平动（至 2.0 eV）或振动（至 0.8 eV）激发以使 Ni(111)上化学吸附的解离 CO 未获成功[85]。作者认为，为了使 Ni(111)上化学吸附的 CO 解离，CO 必须被激发到不低于第四振动能级（1.05 eV）上。这在本章第二节一中已经提到，利用低能离子束就可以很容易地研究化学吸附 CO 的解离。

可以有 10%的 NO 分子($\nu=1$)在碰撞 Ag(111)和 Ag(110)表面时减活。振动-激发分子 NO($\nu=1$)和石墨表面的相互作用已在文献[86]中作过研究。于表面温度 $T_s=600$ K 时，在和表面碰撞后，几乎所有分子都保持激发状态，而在 $T_s=200$ K 时则将损失 20%激发能。这可能是由于为了让分子滞留在表面上，把能量转移给了晶格声子的关系。文献[86]的作者甚至还注意到在和表面相互作用之后，NO 的转动能还略有增加。

CO_2 在 Ni(100)上解离吸附($CO_2 \longrightarrow CO + O$)的概率，在分子束能量从 8 kJ/mol提高至 40 kJ/mol 时，可从 4×10^{-4} 升到 0.15，即可增大 300 倍[87]，进一步增大 E_i 至 100 kJ/mol 时，S_0 的变化不大。在 $E_i\approx8$ kJ/mol 时，显然发生了经由前体的 CO_2 的分子吸附。于 $E>40$ kJ/mol 时，则发生了 CO_2 直接碰撞 Ni 表面的解离吸附。解离吸附概率如此大的增加，显然表明变形振动能级的激发，实际上提高了 CO_2 解离的概率。这已为用不同温度的 CO_2 束的实验所证明。从 300 K 至 1000 K 提高超音束源的温度，就可以将 S_0 的值提高 2～10 倍。根据文献[87]作者的意见，在 $CO_2 \longrightarrow CO + O$ 的解离反应中，有变形弯曲的 CO_2 分子参与。已经知道，在某些 CO_2 和金属的复合物中，键角 O—C—O 可以达到 133°。这种振动一般一被激发，弯曲就变得更加容易，最后使键 O—C 断裂。

在 Pt 上振动激发的 CO_2 分子，在 CO_2 的超音束的作用下，可大大减活。这是在文献[32]中发现的。对 CO_2 在 Ag(101)上类似的数据也已在文献[88]中获得。所有这些结果很少有可能用分子的振动能转移到晶格声子来解释。因为这主要要求的是单声子过程。在文献[89]中考查文献[88]的结果指出，CO_2 在金属表面上减活是通过转移电子-空穴对的能量，或者作为整体转移至分子的转动来进行的。振动激发在表面上的典型的减活概率值为 $10^{-3}\sim10^{-2}$。这个值相当于俘获而后将能量转移给电子-空穴对的模型，也有可能将能量转移到表面等离子激发[90]。

在文献[91]中已经指出，随着动力学能从 0.1 eV 增大到 1.0 eV 时，由分子束 N_2 在 Fe(111)上的解离吸附概率 S_0 可以从 10^{-1} 降低到 10^{-2}。对振动激发分子需要将原料加热到 2000 K，看来，振动激发对提高 S_0 的影响，大概要比平动能量的效率低 2 倍。

已有很多工作讨论过活化化学吸附中的振动激发分子参与的可能性。其中有化学吸附的甲烷。在 Stewart 和 Ehrlich[92] 工作中，研究了活化化学吸附在 Rh 上

的甲烷的动态学，600～700 K 的 CH_4 分子束被送至装于电子发射口中的冷的(245 K)铑针处，关于反应速率则靠测定 Rh 表面上由 CH_4 生成的碳层而产生的脱出功变化来判断。由反应速率和 T_t 的关系估算的活化能约为 30 kJ/mol，这时，分子 CH_2D_2 和 CD_4 的吸附速率分别小于 CH_4 的吸附速率 3 倍和 10 倍，这样大的差别，根据文献[92]作者的意见，指出甲烷分子的平动和转动能，对克服活化能垒并无贡献(显然是由前体状态转移至化学吸附状态)，而重要的是振动激发在表面反应中的贡献。利用 Slater[93] 的动态学模型，作者求到了 CH_4 和 CD_4 解离速率常数的比值：

$$\frac{k(\mathrm{H})}{k(\mathrm{D})}=\frac{\nu(\mathrm{H})\exp[-q^2/2\sigma^2(\mathrm{H})]}{\nu(\mathrm{D})\exp[-q^2/2\sigma^2(\mathrm{D})]} \tag{4-4}$$

式中：σ^2——断裂键振幅平方的平均值。

将频率 ν 和变形振动的频率 ν_4 相比较就可以获得相应实验常数的比值。Yates 及其同事们[94] 重复了文献[92]的工作。他们利用甲烷的振动频率 ν_3 和 ν_4，用激光直接激发进行了选择激发，但并未获得明显的结果。根据他们的数据，在 Rh(111)表面上，于 240 K 时，化学吸附不大于激发分子的 5×10^{-5}。作者们假定，对甲烷的化学吸附，必须要更多的高激发振动态的 CH_4，或者，某种平动和振动能相结合的状态。

超音甲烷束和 W(110)表面的相互作用，已为 Rettner[71] 等所研究。振动能可用束源的温度而变化，而平动激发，通过添加外来气体，如 H_2、He 和 Ar 而“熄灭”。CH_4 吸附概率，随平动能从 0.1 eV 提高到 1.1 eV 时，可上升 10^5 倍。振动温度从 340 K 变更到 770 K，这应当仅能使黏着系数提高一个数量级。文献[71]的作者认为，甲烷的平动能会使氢原子于与黏着系数半径验公式 $S_0=\alpha\exp(\beta E_\perp)$ 相当的化学吸附时，通过隧道效应而变得容易。式中 $\alpha=2\times10^{-5}$ $\beta=12.5\ \mathrm{eV}^{-1}$。这和高度为 1.1 eV，半宽为 0.025 mm 的位能垒相当。也就是说，在隧道效应出现时，吸附概率和通过隧道的物种的质量 M 有强烈的关系，同时，平动能 $E_\perp$

$$S_0(E_\perp)\sim\exp\left[-\frac{\pi\Delta H}{\hbar}\left(\frac{M}{V_0}\right)^{1/2}(V_0-E_\perp)\right] \tag{4-5}$$

式中：ΔH——位能垒的半宽；

V_0——它的高度。

Stewart 和 Ehrlich[92] 的结果，根据文献[71]的意见，并不能用振动激发，而只能用有隧道效应的平动激发来解释。CH_4 和 CD_4 分子的 $S_0(E_\perp)$关系，与 N_2 和 O_2 分子的这种关系有着明显的差别。这可以从图 4-4 的曲线 3 和曲线 4 看出。对 CD_4，$S_0(E_\perp)$的关系较之 CH_4 的更加弯曲。

在最近的 Lo 和 Ehrlich 的工作中[95]，研究了甲烷在 W(211)上的化学吸附速率与分子束能量之间的关系。他们在 CH_4 和 CD_4 的化学吸附速率中仅得到了不大的差别，在 800 K 时总共只有 2.5 倍，对 CH_4 和 CD_4 的活化能分别为 31kJ/mol

和 39 kJ/mol 根据文献[95]的计算,这样的差别不足以说明甲烷活化形成的 H 原子,是由热分子状态通过隧道获得的。所以,作者们又重新提到他们原来的工作[92]:CH_4 是通过振动激发途径进行活化的。

根据文献[96]的数据,甲烷在 Ni(111)上的黏着系数,随 $E_\perp$ 的增大呈线性增加。然而,低于 45 kJ/mol 时,并不能观察到 CH_4 的吸附。这就指出了甲烷的平动活化。计算指出,甲烷的变形以及转化成三角锥体(C 原子位于中心,三角由 H 原子组成,第四个原子在上)需要 68 kJ/mol 的能量,因此,随 $E_\perp$ 增大时 S_0 的增加是和分子变形的程度成正比的。同时,当 CH_4 取代 CD_4 时,有不大的同位素效应。根据文献[96]的意见,这就提出了振动激发或者隧道效应都是可能的。

还要提到另一个关于甲烷活化的工作[97]。分子吸附在 Ni(111)上的甲烷在 Ar 原子束撞碰时可以解离,解离化学吸附的概率随 Ar 原子的动力学能在 60～160 kJ/mol 范围内增大时成指数增加,这样的"锤子机理"会导致振动激发和分子变形——甲烷的 C 原子和 Ni 原子相接近。根据文献[97]作者的意见,这样的过程在高压下还更可能。也就是说,用这样的过程有可能说明"压力裂缝"现象——在多相催化中发生的压力中断——也就是低、高压实验中发生的催化速率和循环数之间不协调的原因。

讨论有关振动激发或者带有隧道效应的平动激发对金属上甲烷活化可能的影响问题还在继续[98],还有关于重烷烃的活化机理也是一个没有解决的问题,尽管平动能激发已成为广泛的模型。下面来讨论这些结果。

对乙烷在 Ir(110)上于分子束能量为 60 kJ/mol 时,黏着系数很小,约 0.03[99],T_s 从 300 K 变化至 1400 K 并不影响 S_0(活化能低于 400 kJ/mol)。这就是说,最可能是和前体模型相反,在 60～160 kJ/mol 的能量范围内,S_0 随 E_i 增大而成线性增加,直到 160 kJ/mol 时达到了 0.43,在这个能量范围内,C_2H_6 无前体地进行了活化的解离化学吸附(活化能 $E_a=150\sim160$ kJ/mol)。大分子烷类 C_nH_m($n=1\sim8$)在 Pt 上的解离吸附已在文献[100]中进行了观察。在给定的动力学能量时,分子尺寸越大,能量的交换速率(或者减活)也越快,然而大分子能较久的贴在表面上,比较难于脱附,最后还是很容易地被化学吸附了。

Hamza 和 Madix[101] 等对不同烷烃 $C_1\sim C_4$ 在 Ni(100)上研究了 S_0 与分子束能量的关系。物理量 S_0 实际上和表面温度 T_s 无关。对所有烷烃类,于 $E_\perp<$ 30 kJ/mol时,没有观察到吸附作用。此后,S_0 随 $E_\perp$ 的增大呈直线上升,这时,对甲烷来说,在相同的温度下 S_0 大于乙烷、丙烷和丁烷。作者[101] 按经典力学定律,计算了分子与表面 Ni 原子撞碰时的能量损失,并考虑了分子质量和表面原子的质量,如果假定烷烃分子和 5 个 Ni 原子相互作用,那么,S_0 和 $E_\perp$-E 损失的关系对所有烷烃都是一样的。相互作用的阈值 30 kJ/mol 和由 Weinberg[102] 对烷烃在 Ir(110)上求得的活化能垒完全一致。

在该作者的另一个工作中[103],对烷烃在 Ir(110)上也得到了 $S_0(E_\perp)$的关系。

在该情况下(图 4－7),对甲烷,于 $E_\perp < 40$ kJ/mol时,$S_0 = 0$,然后,S_0 迅速增加;对乙烷,S_0 是常数,到 $E_\perp = 60$ kJ/mol 时 S_0 为 0.03;对丙烷到 $E = 90$ kJ/mol 时 S_0 为 0.1;对丁烷,则到 $E = 110$ kJ/mol 时 S_0 为 0.21。在较高的 $E_\perp$ 时,观察到了 S_0 迅速增大。作者做出了结论,即在低的 $E_\perp$ 时,由于碰撞分子的直接平动活化(除了 CH_4),进行了分子的非活化吸附,进一步的 S_0 和 $E_\perp$ 的关系即可以通过能垒沿表面的分布,也可以用 H 原子的隧道效应来解释。

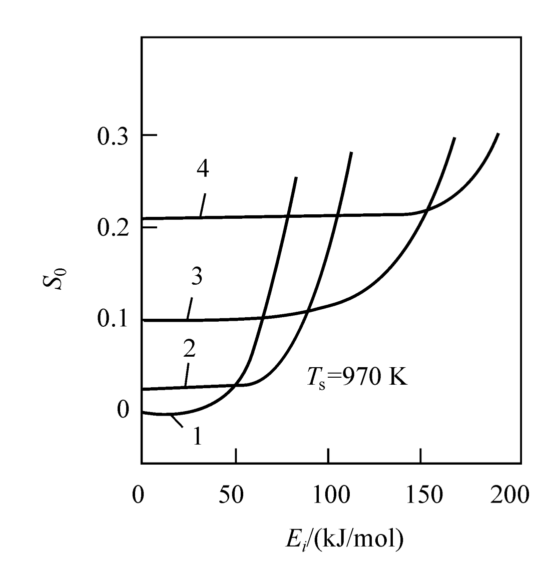


图 4－7 在 Ir(110)上黏着系数 S_0 与甲烷(曲线 1)、乙烷(曲线 2)、丙烷(曲线 3)和丁烷(曲线 4)分子束平动能的关系

所得数据对解决化学科学中的重要问题——说明甲烷在金属表面上的活化有着重要意义。数据表明,碰撞时甲烷的解离概率并不比别的烷烃的活化概率低。

总结一下本节中所述工作的结果,可以看出,不同能量分子束的实验,无可争辩地证明了平动能在活化化学吸附中的作用,至于说到转动激发和振动激发,为了做出最后的结论,还有相当多的矛盾数据。显然,这在许多情况中,振动活化的效果要比平动的小得多。

第三节　表面上化学和催化反应的激发

以上列举了许多黏着系数(S_0)和分子束中分子能量(E_i)的关系的例子。在大多数的情况中,观察到了分子束的动力学能量(平动温度)可提高化学吸附的概率以及分子束向表面直接转移能量的研究结果。这表明使化学和催化反应加速是可能的。

一、分子束向表面传能以激发反应

根据分子和加热表面相互作用时,非催化激发单分子反应的工作循环已由 Rabinovitch 及其同事所完成[104～106]。他们用一般的加热方法,研究了较高温度下进行的反应,热平衡分子的分子束在"一次碰撞"参数中在较高温度 T_s 时遇到表面,这时发生的从表面向分子的 V_s-V 传能也可接着进行转化。

具体地说,就是在表面温度 500～800 K 的范围内,研究了环丁烷异构成丁二烯和 1-甲基环戊烷异构成戊二烯[104]。反应的概率为 10^{-4}～10^{-6}。这时,实际上和表面(Au、SiO_2)的本质无关。激发是在高于单分子反应活化阈值以上进行的($E_a = 120$～290 kJ/mol)。计算得到的振动调节系数为 0.95～0.96。在同样条件

下研究的硝基甲烷分解反应的概率，则和表面本质有关；也就是说，观察到了催化效应。

在文献[107]中，研究了分子 IBr、ICl、I_2 于碰撞惰性表面 MgO 时分子的解离作用，并指出，I_2 在 MgO(111)上的解离，是由于在固体收缩小的有利于拆开原子间键的表面上转动激发的结果。I_2 的解离概率在平动能 $E_\perp$ 从 1 eV 增加到10 eV 时，呈直线上升。在按能量分布的碘散射原子中，观察到了两个极大值：第一个是 I_2 分子和表面碰撞的原子，具有比第二个大得多的能量。

在文献[108]的研究中，发现丁烷分子和加热到 1313 K 的 Pt 丝有碰撞作用。在由内自由度转移 12～15 kJ/mol 能量时，丁烷分子即分解成为自由基，后者进一步离子化并在质谱仪上出现以离子形式表示的 $C_4H_8^+$ 和 $C_3H_7^+$。氯化烃、W 和 Mo 的碳化物，二硼烷等在超音分子束激发后的分解，也已在文献[109]中做过研究。

McCarroll 和 Thomson[110] 提出了用分子束方法研究吸附在铂上的乙炔和标志^{14}C 的乙烯的缔合取代反应

$$C_2H_2Pt + {}^{14}C_2H_4 \longrightarrow {}^{14}C_2H_2 \cdot Pt + C_2H_4$$

分子束的温度从 288 K 变化到 573 K，而表面温度从 273 K 到 313 K 表明，仅 T_s 对反应速率有影响，而 T_i 则没有影响。因此，进行的是表面催化反应。文献[110]的概念的进一步发展，Haller、Fenn 及其同事们用循环分子束反应器做了研究[111]，在该反应器中，由超音的分子碰撞耙子催化剂，每一次撞碰之后，反应器被抽空，分子则被收集重新送入束源。根据多次循环的总转化率（分子积蓄），有可能将一次碰撞的灵敏度提高到 10^{-9}～10^{-10} 次操作（利用火焰离子化检测器）。在束源和靶子之间添加惰性气体分子，就会成功地“消灭”分子的平动激发以及研究平动和振动对分子和表面相互作用过程的无关影响。因此，也就真实地研究了非平衡催化了（表面和气体温度的不同）。

利用上述加工过的方法，作者[112～114]们研究了环丙烷在云母上异构成丙烯的反应，并指出，束中 C_3H_6 分子的平动能对反应概率影响不大，而振动能以及表面温度的影响则相当强烈。反应速率取决于按 Arrhenius 定律的振动能和表面温度，前者的活化能为 235 kJ/mol，而后者的活化能则为 88 kJ/mol。同样还发现，$E_\perp + E_a = 105$ kJ/mol，这里 E_a 为反应本身的活化能。但是，这些关系的意义并不完全清楚。作者认为，反应是经 C—C 键断裂生成双自由基进行的，而后它们转化成丙烯

$$环\text{-}C_3H_6 + 表面 \longrightarrow {}^*CH_2CH_2^*CH_2(ads)$$

$$^*CH_2CH_2^*CH_2(ads) \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2(ads)$$

$$CH_3CH_2{=}CH_2(ads) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

对 C—C 键的断裂（反应第一阶段）需要振动激发（235 kJ/mol），双自由基吸附的概率随平动能 $E_\perp$ 的增大而减小，$E_\perp$ 的影响最可能是 C—H 键的活化和脱附。

然而,在 MoO_3 上,研究该反应时发现[115],反应速率在 679～973 K 范围内并不受 T_s 的影响,而和 E_a 约为 90 kJ/mol的分子束能量有关。作者假定振动激发对进行反应是必须的。然而注意到,环丙烷的异构反应同样可在无催化剂情况下进行[116]。该反应的活化能约为260 kJ/mol,这可能是文献[112～115]工作中的一个非催化反应,同时,云母未必是一种好的催化剂。

用该法研究其他反应——丁烯-1 在云母表面上用不同能量的分子束,于 T_s = 650～850 K 转化时发现,只和表面温度有关,异构成顺丁烯时,E_a = 41.19 kJ/mol,而异构成-反-丁烯时,E_a = 98.1 kJ/mol,和脱氢成丁二烯时,E_a = 48.2 kJ/mol,反应和束中分子的平动和振动能都无关。作者[112]得出结论:在这种情况下,反应才是在表面上进行的真正催化的反应,没有吸附的能垒。

分子束已被用来研究真正的催化反应:

在研究 H_2-D_2 交换反应中[3,4],当改变分子束对表面的入射角时,就可能精确地了解活性中心分布的详情。例如,在单晶 P.11 的阶梯表面上,改变分子束 H_2 和 D_2 的平动温度就可能指出[4,117],为了 H_2 和 D_2 能在 Pt(111)上解离,需要活化能 4～12 kJ/mol,而在阶梯表面上反应就无需活化能。

还在 Schafer 过去的以乙烷在铂上分解为例的工作中[118],已经注意到催化反应速率和振动减活之间的关系。他和 Gerstacker[119]用实验研究了振动弛豫速率和 N_2O 分解速率之间的关系,由所得结果可见,N_2O 在 Pd 上(约 100 kJ/mol)和在 Ag 上(约 90 kJ/mol)分解的活化能和 N_2O 在同样金属上的振动减活 E_a 十分接近。对铂上,实际上还观察到了完全的调节,而 N_2O 分解的 E_a 等于 135 kJ/mol。

N_2O 的分解,还用分子束分法做了研究,指出在覆盖碳的 Pt 上[120,121]和 W[122]上,为了进行反应,活化能很小的吸附是必要的。

在表面上的双分子反应,最早用分子束方法进行研究的是 Smith 和 Palmer[123,124],即氘在 Pt(111)上的氧化,Pt 表面起始时覆盖了氧,而后在其上通入不同能量的 D_2 分子束,利用加热的 D_2 分子束,可以决定 E_a 约为 50 kJ/mol,D_2O 分子脱附时无需活化能。这是符合 cosφ 定律的角分布的。

总结一下上述有关分子束能量对催化反应速率的影响,可以注意到,已有平动激发对反应速率影响的明确数据,以及不太可信的有关振动激发的影响,然而,对不同激发形式影响的程度可以说是以相反的过程,即反应产物中的能量分布为根据的,关于这点可参见本章第四节。

二、选择激发

在催化中,特别是在有选择性的催化中,能量应该集中在反应分子的一个键上,以便使其容易断裂。

随着激光的出现,有了用相应频率的激光,直接检定选择激发分子中一个键的

可能性的实验基础。因此，同时也就有可能在吸附、脱附以及催化中研究类似的作用。关于在激光作用下，区分热的和选择性的(量子的)效果的困难性已在本书第三章第二节一中谈过，同时这个领域内的工作数目已相当的多，这可参阅文献[125～127]中的综述性文章。一般应用功率相对不大的激光(1～30 Watt/cm^2)就可以排除固体的过热；也有应用激光作用于接近固体的分子的——把激光射线平行地投向表面以验证激光的热作用。另外，在脉冲变数中，可以研究产品收率和强度的关系，在和线性比较时，迅速的增长常常可以指出热作用的贡献。

正如文献[127]中已经指出的那样，热的和激光加热的反应产物的收率不同并不是激光选择作用本身效果的证明。因为激光的热场和简单的加热不同，为了证明选择效果，需要

(1) 根据同位素显示出特点。

(2) 指出混合物只有一个组分被活化，而其他物料则和加热条件下的反应完全一样。

(3) 以两个按平行方向进行的反应为例，指出其作用的特点，其中一个可以吸收所需的量子并加速。

(4) 由热作用的相反方向的平衡中引出激发体系。

(5) 在碰撞不大的变数中，例如，在分子束中指出激光效果。

(6) 对声子吸收引起的反应验证其高选择性，后者对同一个吸附带中的不同参与者应该是不同的。

关于在多相过程中有选择性的相互作用最早的工作之一，并且被常常引用的是 Basov 及其同事们的论文[128]。该论文研究了振动激发分子 CO_2 在已经凝缩的 CO_2 相表面上的凝缩速率。为此，$^{12}CO_2$ 和 $^{13}CO_2$ 的同位素混合物，在放电的作用下进行了激发。由于振动温度的不同，同位素取代的分子的凝缩速率也不一样，凝缩速率的比值可由

$$\exp\left[\left(\frac{E_a}{T}\right)\frac{\nu_1-\nu_2}{\nu_1}\right]$$

决定。其中 ν_i 为第 i 种分子的振动频率。

分子$^{12}CO_2$ 很容易凝缩，所以作者[128]把各种同位素交换的分子成功地分离开来了。

别的研究工作者也曾试图在激光对吸附、脱附，以及催化等过程的作用下分离同位素。Lin 等[129]在含钛的催化剂上研究了 BCl_3 和氢的相互作用。在没有激光照射时，生成的产物有 B_2H_5Cl 和 $BHCl_2$。在 CO_2 激光于 ν=10.55 nm 作用下，主要观察到的是$^{10}B^{11}BH_2Cl_4$ 和 HCl。在未反应的残留物中，则含有同位素取代的分子$^{11}BCl_3$，从开始时的 20%上升到了 30%。

关于同位素取代的$^{10}BCl_3$ 和$^{11}BCl_3$ 的分离，曾在 Procholova 及其同事们的工作中[130]报道过，在 CO_2 激光的作用下，可以通过在不锈钢上的物理吸附完成。在

作者们的近期工作中[131]，还发现在激光激发之下，可以提高溴在石英玻璃上的沉积。这种现象可用共振分子的诱导偶极矩和吸附分子的偶极矩相互作用来解释。

在文献[132]中，描述了分子 Br_2、SF_6、$C_6H_5CH_3$ 的扩散气流在激光作用下穿越多孔玻璃时可以有选择地改变。显然，这个过程同样也是分离同位素取代分子的基本原理。

混合物 HD 和 D_2 在 Vgcor 玻璃上吸附，接着又在 IR 激光作用下脱附时发现，氘要比吸附时大了 2.5 倍[133]。然而，以后的工作并未对这样的结果确认[125～127]。

在均匀介质中，由于在 IR-CO_2 激光作用下有较合适的频率（942 cm^{-1}）常常在 SF_6 分子上进行激光作用的实验，类似的工作也在多相介质中进行过，如在硅上的 SF_6 蒸气，经历了平行于表面 Si 的激光束的作用[134]，在 CO_2 激光的作用下，SF_6 分子进行了解离，同时，在形成的氟原子影响下还观察到硅表面的毒化作用。在 XeF_2 蒸气的作用下，也观察到了类似的效应[134]。单声子的 IR 激发会引起 SiF_4 的分解，使硅沉积在石英和玻璃上[135]。

通过激光激发吸附分子中的一个振动频率，或者与表面键合的键的振动频率，研究选择脱附已做过大量工作。激光激发吸附物种振动的一般理论，已在文献[136～138]中探讨过引入脱附中的问题。显然，激光最具有选择作用的可以希望迅速到纳秒(ns)的激发，在这样的时间内，能量赶不上散逸时可以用于弱结合的物理吸附分子的脱附[138]。

在 Chochlov 及其同事们的工作中[139]，辐照密度为 10 $Watt/cm^2$，频率 950 cm^{-1} 的 CO_2 激光器用来激发 SiO_2 以使 Si—OH 振动的吸收带重叠。作者认为，这里发生了水的脱附，后者可根据 SiO—H 振动带中的吸收减小来控制。在这些作者的另一篇论文中[140]，研究了在氨气氛下激光对 SiO_2 的相互作用。在 SiO_2 上，NH_2 基的分解速率要比没有激光时大 3 倍。注意到在这两种情况下，未必可以排除激光辐照的纯粹热作用。确实，在文献[141]的工作中，作者指出，SiO_2、Al_2O_3 和 ZnO 的脱水硅化是在激光作用下，纯粹由于加热的结果。

在文献[142]中，通过激光辐照，在分子的 ν_3 一振动带中观察到了 CH_3F 和 SF_6 于 70 K，用激光激发可以脱附物理吸附在 NaCl 上的单层 CH_3F。在频率 970～990 cm^{-1} 辐照时，就可以发生脱附作用。在 10～15 cm^{-1} 处，也就是比相应 IR 光谱谱带要低得多的地方观察到光脱附光谱的宽度。脱附产物的收率与 $I^{2.8}$ 成正比，这里 I 为辐照强度。由此可以得出结论，在脱附过程中，约有 3 个光子参与。还观察到 NH_3 从 Cu(100)[143] 和从 W(100)[144] 表面的脱附。这时用于辐照的激光的能量，分别和 NH_3 分子价振动（3370 cm^{-1}）以及非对称变形（1065 cm^{-1}）振动相当。然而，在文献[143]中指出这种脱附也可能是激光的热作用引发的。在 IR 激光的作用下还观察到吡啶和氘化吡啶从 KCl、Ni、Ag/SiO_2 和 Ag(110)[145] 以及甲醇从金属表面[146]、CCl_4 从锗表面[147]的脱附。用 IR 激光辐照在 OH—振动带

内吸附有水的 Pt(111),并未导致水的脱附[148]。

Chuang[145] 注意到,氨和吡啶在 CO_2 激光作用下脱附的许多规律性:

(1) 于激光辐照下,脱附可从量子收率约 10^{-3} 和脱附截面约 10^{-22} cm^2 从绝缘体以及金属上进行。

(2) 选择性和振动频率之间并无清楚的关系,同位素取代分子的脱附有相同的效率,脱附收率取决于 IC 辐照的吸收截面,而不是振动频率。

(3) 脱附可以是单光子和多光子过程。

(4) 脱附收率随吸附层厚度增加而增加,也就是由吸附分子吸收的能量所决定。

(5) 对覆盖 1～2 层的最大收率,可从第一次的数次脉冲中观察到,而后迅速下降,显然,弱键合的分子才脱附。

(6) 脱附分子的平动温度一般低于和接近于 T_s。

这些现象可以用“直接的”或者“共振的”加热来解释[149,150]。热化分子开始脱附时,可通过激光连续地“泵送”至第一层和第二层等,直到连续谱的振动能级和吸附键的断裂相当。从中间能级开始的激发是通过发射声子进行的,从而使样品加热。理论和计算[151]给出了和实验的一致性,但是,所有都增高了脱附温度。在文献[152]中,计算了吸附分子之间在 IR 激光作用下,对 *V-V* 转移的影响。指出,在覆盖度 $\theta>0.1\sim0.3$ 时,通过非调谐振动的偶极-偶极交换,在微观程度上的 *V-V* 弛豫,可以显著地提高超过振动能级的激光激发,并因此便于脱附。而宏观的 *V-V* 转移却很小,也就是说,激光在表面一个地方的作用并不能引起别的地方的脱附。

Heidberg[153] 等观察到了 ^{13}CO 从 NaCl 在有选择的激光辐照的作用下,在 CO 基本吸收带[2107 cm^{-1},线宽(11±3)cm^{-1}]处脱附,吸附 CO 分子的振动能量大大高于吸附能(16 kJ/mol),在这种情况下,由激光引发的共振过程,按照文献[153]是不加热的,而是一个吸收光子和三个吸附分子之间的交换,这可以导致“振动前的脱附”。

$$\mathrm{NaCl{-}CO} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{NaCl{-}CO}(\nu=1) \longrightarrow \mathrm{NaCl} + \mathrm{CO(g)}$$

这还可能也是在强度不大的光 IR 辐照时(9～15 nm)于低温下(1.5～4.2 K)从 LiF 表面可观察的物理吸附的 HD 的选择脱附[154]。脱附速率与辐照强度成正比,但和 T_s 无关(低于 4.2 K),同时,还随波长增大而增加。脱附分子的速率分布相应于温度 21 K 的。也就是说,观察到的是平动激发。在这样的条件下,并不能观察到热脱附。根据作者的意见[154],在这种辐照下,LiF 中的声频声子将被激发。它的寿命(10^{-4}～10^{-9} s)足以使它从生成处迁移到 HD 脱附的地方。

除了在 IR 区域内研究激光的作用之外,还试图通过激光在光谱更短波的范围内激发固体以实现脱附。向半导体表面转移电荷的诱导激光理论在文献[155]中曾做过探讨。为了激发硅的表面,需要激光向其在 1.2 eV 附近 Si 的本征吸附

带辐照。吸收一个光子可以激发 Si 的一个表面状态。确实，Si 通过相应于区间转移能量的辐照时，就可以加速硅的氧化[156]。然而，产率和入射量子的能量关系曲线上的最大值，看起来并不那么尖锐。这可能是由于 Si 光谱在区间转移附近出现表面带而宽化的关系。

一氧化碳从 ZnO 以及从金属 Ni 和 W 表面于激光频率 360 nm 时的脱附，已在文献[157,158]中做过研究，Moiseyenko 等[159]研究了钕激光对 ZnO 的辐照作用，观察到了氧脱附成 O_2 或 O。量子效率在相应于 ZnO 禁带的(λ=354 nm)基本吸收带区域中，要比在这个区域以外的(λ=542 nm 和 1044 nm)高一个数量级。这说明了激光的选择作用。用时间飞行质谱测定的脱附物种的动力学能为 0.82 V(温度约 7000 K)。

已经有了关于 CO_2 和 H_2O 从氧化物半导体在禁带范围内于激光辐照下脱附的报道[160]，还有 CH_3Br 从 LiF 表面在 222 nm 的色心区于辐照下脱附的报道[161]。氯从金属 Cu、Ag、Au 表面于 N_2 激光辐照时的脱附，已通过激光对固体的激发而后表面物种经离子化和离子再中和做了解释[162]。脱附物种有 Cl、CuCl、$CuCl_2$、Cu_3Cl_2、AgCl，以及其他具有很高动力学能量的物种。由激光诱发的电子从金属体相向其表面转移的理论已在文献[163]中做过考查。在金属 Na 中，可以在频率 0.7～4.4 eV 作用下激发进行，这时，给定频率的光子可以因对半导体的作用不同，激发多个表面状态。

氩激光(514 nm 以及第二调谐振 257 nm)对吸附在 Si(111)(7×7)上的单层和多层金属碳化物的辐照，会使碳化物分解并放出 CO。这时，对 $M_o(CO)_6$，在和第二谐振相当的能量下，还观察到了选择分解。用基本谱带 514 nm 辐照时，则不会发生羰基化合物的分解而对羰基化物 $W(CO)_6$ 和 $Fe(CO)_6$ 有两个波长可以引起分解[164]。

在紫外 ArF 激光下，于 6.4 eV 附近最大强度的吸收带作用时，NO 可于 170 K 时从 Ni(100)表面进行共振脱附。脱附的分子根据 LIF 光谱以及时间飞行质谱数据判断，振动可激发到 $\nu=1$ 和 $\nu=2$，而转动和平动则需到 2000 K，这就证明是真正的光脱附。在 5.0 eV 辐照时，可以给出取决于热效应更宽的分子分布[165]。

应用功率很小的(0.1～1 $mWatt/cm^2$)，很短时间的(5 ns)脉冲激光，于能量 4.6～5.3 eV 时，文献[166]的作者观察到了 NO 在低温时(25～50 K)就可以从 Ag(111)表面上选择脱附。脱附分子是转动和振动激发的。振动能级的布居比值 $(\nu=3)/(\nu=2)=0.85$。根据作者的意见，这样的脱附可能是由二聚体$(NO)_2$在表面上光分解引起的。

NO 从 Pt 箔上，通过纳秒(ns)脉冲激光($\nu=532$)作用的脱附，已经在文献[167]中成功地观察到了。作者认为，激光激发了金属中的电子-空穴对，后者的减活寿命大于脉冲的持续时间(10^{-9} s)，这就导致了脱附。当转移到更加短的脉冲——皮秒(ps)和飞秒(fs)时，激光选择作用的概率还能更加增大。在文献[168]

中指出，当转移到飞秒范围内(脉冲 300 fs 或 3×10^{-13} s)，可以大大提高离子从含色氨酸的蛋白质层中溜出的选择性，离子以很高的动力学能(几十电子伏特)脱附，显然，这是符合双光子解离机理的。

最感兴趣的是通过激光对化学键之一的选择激发来激发催化反应，在这一领域内所做实验已很多。特别是有氨分子参与的。氨在激光作用下在铂上的氧化已在文献[169]中做过研究。作者在和 NH_3 中 N—H 键的振动频率 933 cm^{-1} 完全一致的激光作用下，观察到了产物 N_2+H_2O 有最大的收率，Belikov 和同事们[170]得到了在激光激发气相中 NH_3 时，NH_3 的分解速率有10%的提高，而在激光作用于 Pt 上时，甚至达到了 85%。所得数据已用 Pt-氧化物半导体膜的非平衡光激发作了解释。

在别的注意到激光作用选择效应的催化反应中还可列举 HCOOH 在 Pt 上的分解[171]。CH_4 和 NO_2 在铂上的相互作用[172]，N_2O 在 Cu 上的分解[173]。在第一个情况中，在激光(9.6 nm)辐照下，可以提高 HCOOH 分解产物中 CO_2/CO 的比值，在第二种情况中，CO_2 的生成速率在氩离子激光作用下可以增大 4 倍，认为这种激光把 NO_2 激发到了第一个电子激发能级。NO_2 进一步的电子激发会导致振动激发和以后的离解成自由的自由基。

还有关于加速 $CO_2+H_2O\longrightarrow CH_4+O_2$ 反应的报道[174]，这是催化剂 Pt/$SrTiO_3$ 在 UP 辐照下获得的。在 Ag 上提高苯甲醛、吡啶以及其他芳胺的裂解速率，则是在频率为 350～400 nm 的激光辐照下观察到的[175]，这正好和银上的 SERS 一极大组合散射效应相当。

评估一下有关激光辐照对脱附以及多相催化的选择作用所获得的大量数据，可以看出，这些结果暂时还不足以确信。特别是 IR 辐照的作用。对许多公布的工作，还正进入有争议的阶段，许多结果还不能为别的研究人员所证实。或者正引起反对的意见。从固体和吸附分子在激光的可见射域内辐照时的电子激发，获得了较为确定的和正面的数据。这里，最有前景的是应用短时(时间$<10^{-8}$ s)的低功率脉冲激光，并在低温时研究的过程。

第四节　催化反应产物中的能量分布

如果迄今还没有很多可以证明有关原料能量影响催化反应进程的结果，那么，根据相反的过程——催化反应产物的能量分布——可靠的数据却是十分充分的。最自然的是对放热反应中的这种分布的研究，这里放出的能量可以用于反应产物的激发。

一、原子的催化再结合

最简单的高放热催化反应是原子再结合成双原子分子：$A+A\longrightarrow A_2$。所以，

以这个反应为例，首先发现了带走能量的非平衡效应，这不是偶然的。

第一个工作是研究原子多相再结合的能量转移。Wood 和 Wise[176]的结果指出，氢原子在金属线上再结合时有不完全的热调节。Melin 和 Madix[177]研究了氢或氢原子在 Fe、Ni、Cu、Ag、Pt、W 等的多晶细线上再结合时向表面转移的能量。从放电中获取的原子气流通向催化剂，利用细丝同时作为等温热量计和催化剂以测定调节系数。对 O 在 Ag 上得到了 0.95，对 H 在 Ag 上为 0.87。对其他金属的值则相当小（从 0.07～0.28），这就表明随反应产物带走了大量能量，再结合系数 γ 的值一般来说和 ε 值有关。

文献[178]的作者已注意到再结合时非完全调节的可能性。他预言了 $\varepsilon=0.5$ 的低限值。催化反应 $2A \longrightarrow A_2$ 在活性中心 Z 上可记作

$$Z+A \longrightarrow ZA \qquad \Delta H_1=\mathscr{H} \tag{a}$$

$$2Z+A_2 \longrightarrow 2ZA \qquad \Delta H_2=2\mathscr{H};-D=\Delta H_x \tag{b}$$

$$ZA+A \longrightarrow Z+A_2 \qquad \Delta H_3=D-\mathscr{H} \tag{c}$$

式中：ΔH——基本步骤的热效应；

$\mathscr{H}$——原子的化学吸附热；

D——双原子分子中的键能；

ΔH_x——分子 A_2 的化学吸附热。

如果步骤(c)是放热的，而值 $\mathscr{H}=(D+\Delta H_x)/Z$，则

$$\Delta H_3=\frac{D}{2}-\frac{\Delta H_x}{2}>0 \tag{4-6}$$

因为在覆盖度 $\theta\to 1$ 时，$H_x\to 0$，随双原子分子带走的最大能量为 $D/2$，这就相当于 $\varepsilon=0.5$ 的极限值。按照文献[179]，于值 $\varepsilon<0.5$ 时，有可能：①如果原子 A 的吸附热并未完全为细线所感受；②如果活性中心 Z 在解离化学吸附时被很快覆盖；③如果 A 原子相对于 A_2 分子来说是吸热吸附的，也就是说处于移动的前体状态。

在 Kislok 等的工作中[180]，确证了 H 在原子于 Pt 线上再结合时，$\varepsilon=0.3$，为低值。这说明有大量的热被带走了。在 Kobalevskii 的工作中[179]，还研究了氮和氘原子在一系列表面上的再结合。根据假定，在表面上可以形成振动-激发分子 $(ZA_2)^*$：

$$Z+A \longrightarrow ZA \tag{d}$$

$$ZA+A \longrightarrow (ZA_2)^* \tag{e}$$

$$(ZA_2)^* \longrightarrow ZA_2 \tag{f}$$

$$ZA_2 \longrightarrow Z+A_2 \tag{g}$$

在步骤(e)中，可能形成振动又再弛豫的振动激发的分子，如果这个假定正确的话，整个过程将和减活速率有关。因此，应该考虑振动能的调节系数 ε 和相应再结合系数 γ 间的关系。表 4-1 中列出了 N_2 和 $H_2(D_2)$ 在某些表面上的调节和再结合系数。

表 4-1　某些表面上的调节和再结合系数

气体	表面	ε	γ	气体	表面	ε	γ
N_2	Pyrex	1.5×10^{-4}	3.0×10^{-5}	H_2	Pgrex	1.0×10^{-4}	1.5×10^{-5}
	石英	7.0×10^{-4}	8.0×10^{-1}		四氟乙烯	10^{-5}	3.0×10^{-4}
	四氟乙烯	6.0×10^{-4}	2.9×10^{-5}	D_2	石英	9.5×10^{-5}	7.0×10^{-4}
	铜	1.0×10^{-3}	2.3×10^{-3}		氯化物	6.3×10^{-4}	4.1×10^{-4}
	银	1.1×10^{-2}	1.5×10^{-3}		钠	—	—

用分子束方法研究原子的再结合，一般地说，已被 Melin 和 Madix[177] 发现的规律所确认。从 Ni、Cu、Pt 等单晶表面流出的 H_2 分子确实比表面更“热”。

原子 N 在 W 上再结合系数 γ 的温度关系，已通过生成热的 N_2 分子做了解释[181]。曾经假定，根据碰撞机理再结合时，将生成激发分子，而于 Lamgmuir-Hinshelwood 机理时则将形成热平衡的分子。由有关能量转移的数据，作者[181] 做出了关于振动激发的结论。

在许多工作中曾假定，原子再结合之后有分子的电子激发。正如将在本书第六章第三节中看到，电子激发最低的能量是氧分子的。已经观察到，在氧原子 O＋O 再结合时，在 HgO 上将形成电子激发的氧分子 $^1\Delta_g$[182]，而在 Ni 上，则是 Σ_u^+ [183]。

Harteck 及同事们在原子 N 于有氧时在金属上再结合时也观察到了电子激发分子[184]。把 N_2 和 O_2 的混合气流，由压力接近 1000 Pa 的放电，通到 Ni、Co、Ag 的表面时，观察到红色辉光。N 原子开始在表面上再结合时生成了电子激发的高振动能级的亚稳态 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子（参见本书第六章图 6-10）。这些分子离开表面时扩散到气相中并在和别的物种碰撞后转移到 $N_2(B^3\Pi_g)$ 态。这种转移应该导致在第六和第八能级上生成 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$，因为 $N_2(B^3\Pi_g)$ 项和 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 项的位能曲线在 $\nu'=8$ 和 6 附近相交（参见本书第六章图 6-9）。生成的 $\nu'=8$ 和 6 的 $N_2(B^3\Pi_g)$ 分子，迅速以 N_2 谱带第一正族的“λ”辐射。活性物种 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的寿命和红色辉光相当，约为 10^{-3} s——这个时间是这些物种为了振动弛豫，也就是说，为了转移到位能曲线的 $N_2(B^3\Pi_g)$ 项上所必需的。

添加 O 原子的 N 原子通过 Co、Ni 和 Cu 的表面时，观察到的深色辉光，可用按网络

$$N(^4S)+O(^3P)\xrightarrow[\text{Co}]{\text{Cu}_1\text{Ni}}NO^*(B^2\Pi)$$

$$NO(B^3\Pi)\longrightarrow NO(X^2\Pi)+h\nu$$

生成激发分子 $NO^*(B^2\Pi)$ 来解释。

在本书第六章第二节中，将了解到在原子 N 于洁净金属上，也就是说，这时氮的吸附只可能成分子状态的情况下，再结合可以生成电子激发分子。当表面上覆盖有氧化物或氮化物膜时会使催化剂减活。具有氮解离吸附能力的金属 Ta 和 W

不能使生成的激发分子 $^{*}N_2$ 从体相中溜出。当气流由放电管送入玻璃反应器时，生成的氮的电子激发分子 $N_2(B^3\Pi_g)$ 可通过原子 N 和 CO 在玻璃表面上反应来解释[185]。

有许多作者提出过，关于在不同能级之间生成 H_2 分子的能量分布的假定。在文献[186]中，根据原子 H 和 W(100)表面相互作用生成 H_2 分子的动态学的描述，计算了吸附 H_2 分子中振动和转动能的分布，以及角分布按速度的分布。按碰撞机理生成的激发 H_2 分子的总能量约等于 2.26 eV，而由这些量，有 71.2%属于平动能，18.45%进入振动和 10.4%为转动激发。

对 A_2 分子，在它经过催化再结合之后的能量分布，在较近的工作中已用实验做了研究。Comsa 等[18,187]发现，当 H 原子透过 Pd 扩散，并从 Pd(100)吸附之后将以热的平动 H_2 分子发射。在文献[37]中，用 LIF 方法研究了 H＋H 在 Cu(100)和 Cu(111)上再结合后的分子 H_2 按所有能量形式的分布：氢分子的正-和仲-氢状态证明是服从统计布居的，转动温度为 0.8～0.9 T_s，在从 Cu(110)晶面脱附时，氢分子的第一振动激发能级的布居（$P\nu=1/P\nu=0$）大概要比按 Boltzmann 的平衡分布大 100 倍。在 Cu(111)晶面上，该值要比在 Cu(110)上的小 10～100 倍。相反，被 S 污染的 Cu 表面上，这个值可增大 10～100 倍。文献[37]的作者假定，H_2 的振动激发机理是经由中间生成的 H^-。位能面上电子从 H^- 返回到固体的点——在 Cu 的自由能级中决定着 H_2 的振动激发程度。类似的结果也从 H_2 由 Pd 缔合脱附时得到[51]。

Lin 和 Somorjai[188]曾对 H＋D ⟶ HD 中原子在 Pt 的阶梯晶面(557)上的再结合做过研究。H 和 D 的原子束于 T_s＝150～600 K 撞碰表面时，生成 HD 分子的平动温度 T_t 在所有情况下都高于 T_s，而分布则是 Maxwell-Boltzmann 宽化的。T_t 随表面温度 T_s 的减小而增加，这是不希望的。这样，在 T_s＝300 K 时，T_t 的平均值接近 500 K，而在 T_s＝200 时，平均值 T_t＝600 K（单独的 HD 分子有 T_t＝1900 K）。作者[188]为了证明获得的结果，利用了以下模型：低温时，原子 H 和接近化学吸附原子的表面碰撞，成功地和它反应，并无需耗能量地脱附，在高 T_s 时，表面为原子覆盖的程度 θ 并不大，袭来的 H 原子，又平放在远离化学吸附的原子处，所以能成功地在表面扩散过程中热能化，而后再进入和化学吸附原子反应。在 150 K，这时 $\theta\approx1$，就没有检测到 HD 的信号。这就证明了直接碰撞 H-Pt-D (Rideal-Elley机理)并不有效，却导致了束的散射。显然，在反应中参与的是内前体，而不是外前体（参见本书第七章第一节）。

还不十分清楚的是在 Zelenov 和同事们的工作中[189]，并未发现 H＋H 在 Pt、Ag 和 Ni 上再结合时分子氢的激发。

在用 LIF 方法研究透过铁膜扩散的原子氮的再结合时，观察到有平动激发和振动激发氮 N_2 分子的生成[190]。在洁净的铁上，$T_v=T_s$；但在覆盖 S 的铁上，$T_v>T_s$，转动温度是低的。所得结果可用脱附期间振动激发 N_2 分子经由位能垒转移

来解释。带负电荷的硫可以提高这个能垒和振动激发的数值。

二、催化氧化

催化氧化反应也是高放热的，所以，近来对它也广泛研究了反应产物带走部分能量的可能性。

首先是在 Palmer 和 Smith[4,124] 的工作中，研究了 Pt 上 CO 的氧化，分子束 CO 被通向覆盖氧原子的 Pt(111)表面，反应产物 CO_2 按 $\cos^6\varphi$ 定律有显著表达方向地脱附。这就可能使作者假定，从表面脱附的是热分子 CO_2。他们还发现，在覆盖氧的 Pt 上，沿分子束周边有提高分子 CO 的反应性的效果，因而指出 CO 在表面上有很高的活动性。

在用相同的方法研究 D_2 在 Pt(111)[191] 以及 C_2H_4 在 Ag(111)[192] 上的氧化反应时，观察到产物按简单规则 $\cos\varphi$ 分布。动力学测定证明 D_2O 在表面上脱附前的寿命，于 850 K 时为 67 MKS 和 600 K 时为 1 MS。显然，这样的时间为完全的热能化是足够的。在 C_2H_2 和 C_2H_4 在 Pt(111)上氧化时，发现产物的分布要比 $\cos\varphi$ 更宽[4,191]，这就指出，根据作者的意见反应产物已经冷却。

按照 Comsa 和 David[193] 于 CO 在铂上氧化时生成的 CO_2 的角分布相应于式(4－7)

$$I_{CO_2} = a\cos\varphi + (1-a)\cos^7\varphi \qquad (4-7)$$

这里第一项属于热平衡脱附的分子，而第二项则属于动力学能过剩的分子。其中参数 a 取决于 T_s。

类似的双通道模型在文献[194,195]工作中获得了支持。在 Becker[194] 的工作中，CO 分子束于 O_2 气氛(约 10^{-4} Pa)中与 Pt(111)碰撞时，除了 CO_2 的角分布之外，还用飞行时间质谱研究了 CO 分子按速率的分布，Pt 表面的温度是 880 K。从表面垂直方向脱附的分子的温度 T_t 为 3560 K，而和表面成 45°角的分子的 T_t 为 2140 K。这样的 T_t 值指出了反应分子 CO_2 带走的能约为反应能量的 10%或者约 30 kJ/mol。Ertl 和同事们[195] 发现，热调节分子的分率，在有阶梯的铂晶面上以及在 Pt 700 K 在 O_2 中加热后生成的表面上氧化时是提高的，同时还随 θ_O、θ_{CO} 和 T_s 的增大而减小。

Matsushima 研究了 CO 在 Pd(111)上[196,197] 以及 Pt(111)上[198] 于程序升温体系中氧化时生成的 CO_2 分子的角分布。在热脱附谱图中发现了几个最大值 β_1、β_2 等。在所有情况中，观察到了有明显方向的分布。对吸附物种 $CO+O_2$ 在Pt(111)上的反应也观察到了 CO_2 按定律 $\cos^{10}\varphi$ 的分布，而对 $CO_{ads}+O_{ads}$ 在 Pt(111)上则按 $\cos^9\varphi$ 的分布。由 Pt (111)上 CO_2(β_1 状态)的脱附指出了按 $\cos^6\varphi$ 定律的角分布关系和由 β_3 状态指出了 $\cos^{40}\varphi$ 的角分布关系，和由 β_4 状态指出了 $\cos^{20}\varphi$ 的关系等。按照 van Willngen 方程(4－1)，作者[196] 进行了计算，并得出结论：分子 CO_2 脱附之后，带走了多余的热 17 kJ/mol的平动能。在图 4－8 上，给出了反应

CO+O 在 Pd(111)上的活化络合物模型。说明脱附分子 CO_2 存在窄的角分布。角分布取决于分子 CO_2 从表面开裂的特点。在活化络合物中，物种 CO 和 O 的吸附要比 CO_2 分子更接近于表面；但是进一步更多的 CO 和 O 物种则成单个地吸附。活化络合物只限制在平行于表面的活动中。在 β_1-CO_2 状态中，这种限制小于 β_3-CO_2 和 β_4-CO_2 的，这就使角分布变得不太尖锐了。

Matsushima 进一步还在覆盖钾的 Pd 上研究了从 Pd 上脱附的生成 CO_2 的不同中心的影响[197]，送入的部分 CO_2 在 Pd(111)+K 上和表面键合成碳酸型的化学吸附。这种形式在脱附之前已完全热能化，并且服从 cosφ 定律。在洁净的 Pd 上，于低温时，由 CO 氧化生成的 CO_2 未能成功地键合成碳酸盐，因此，脱附时带有较大的服从脱附定律 $\cos^n\varphi$ 的过剩能量，这里 n 可从 6～30。

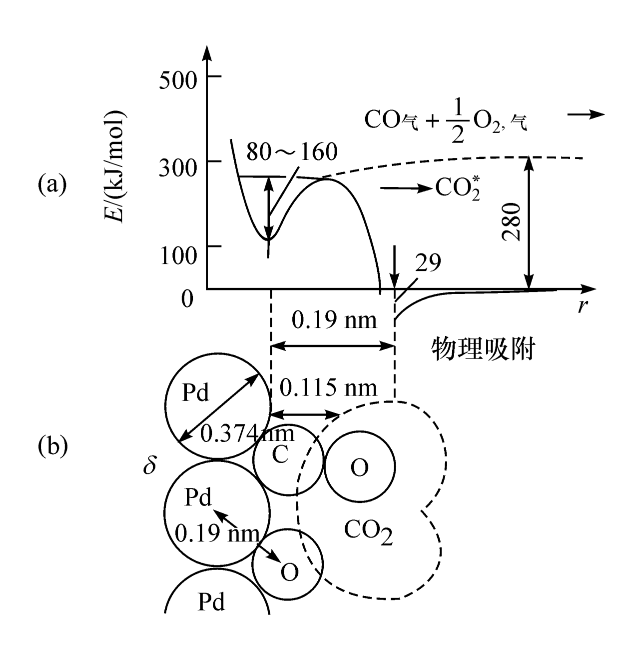


图 4-8　在 Pd(111)上反应 $CO+O_{ads} \longrightarrow CO_{2,ads}$ 的活化络合物模型[197]

(a)能量剖面，络合物结构；(b)虚线表示物理吸附 CO_2 的位能

在 Mantell 等的工作中[199～201]，研究了 $CO+O_2$ 在 Pt 和 Pd 上反应之后分子 CO_2 中的内能分布。用带有 Fourier 分析的 IR 光谱方法成功地发现了 CO_2 中振动和转动能级的激发。对于振动和转动能，还在不同温度下观察到了 Boltzmann 分布。在高的表面温度 T_s 和相应的低 θ_{CO} 时，CO_2 的对称价振动能和其他振动能级相比较时有所增加，而平动温度 T_t 是减小的。在低温 T_s 高 θ_{CO} 时，CO_2 的价振动较低，而 T_t(高于 T_s)很高。作者[200]在恒定的 T_s 时成功地测定了 θ_{CO} 和 θ_O 并无影响，为此，在 Pt 和 Pd 上送入了稳定的 O_2 分子束的脉冲的 CO 束。在脉冲之间的中间阶段由于 CO 和 O_2 束的反应，θ_{CO} 是变化的。证明了在 Pd 上 θ_{CO} 的变化并不影响内能的分布。而在 Pt 上，当 θ_O 减小时，CO_2 的变形和非对称价振动以及转动温度都是减小的。根据作者的意见[200,201]，和所得结果相对应的活化复合物乃是垂直于表面并轻微弯曲的(中间角位于 90°及 180°之间)CO_2 的复合物。

根据 Brown 和 Bernasek 的数据[202]，CO 在 Pt 上于 $T_s=650$～1100 K 氧化时，可使 CO_2 激发到高的振动能级，当减小 θ_O 时，振动激发的程度能增大，特别是非对称的价振动模式。在该模式中的振动激发是根据 CO_2 的 IR 发光($\nu=2439\ cm^{-1}$)发现的。显然，这些结果和文献[199,201]的数据有矛盾。Kori 和 Halpern[203] 指出，当 CO 在 Pt 上氧化时，大部分振动激发的 CO_2 分子，于 $\nu_{av}=9$ 时，分布是最大的，而在 $\nu_{max}=16$ 分布则是极限的。他们为了计算反应 $R-B+A \longrightarrow AB+R$($Pt-CO+O \longrightarrow Pt+CO_2$)中的振动能分布，利用了公式[204]

$$\nu_{av} = \nu_{max}(1 - \gamma/\lambda) \tag{4-8}$$

其中

$$\gamma = s + \frac{9}{2}$$

式中：s 为振子数；

λ——偏离原来分布的某种参数，λ＝15.2。

在 $\nu_{av}=9$ 和 $\nu_{max}=16$ 时得到了很小的 s 值，指出 CO 分子和 Pt 原子键合。

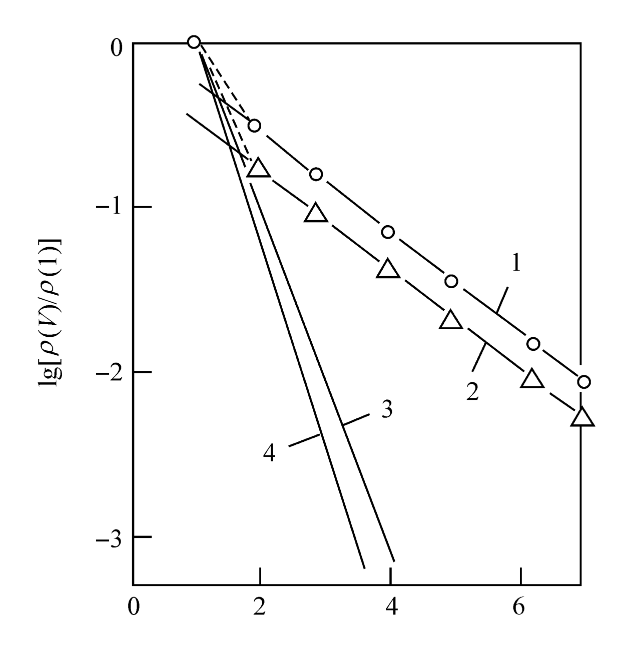


图 4－9　在铂箔上的碳于 1400 K(曲线 1)和 1000 K(曲线 2)氧化时，观察到的 CO 分子的分布，以及 1400 K(曲线 3)和 1000 K(曲线 4)时的计算值(平衡分布)

横坐标表示振动能级号，纵坐标表示 n 及第一能级布居比的对数值[205]

同一个研究者[205]研究了由甲烷在 Pt 箔上分解获得的碳的氧化作用。根据带 Fourier 分析的 IR 光谱数据，在氧化时生成的 CO 分子激发到了第七个振动能级，大大超过了平衡分布(图 4－9)。按式(4－9)的计算指出，在活化复合物中，C 原子和 2～3 个 Pt 原子键合。第一振动能级的布居按照统计的要高一些，而更高能级的则要低些。因为它们与电子传导交换能量更有效些。有效能量交换带的宽度从吸附中心算约有几个纳米。

碳在 Pt 箔上氧化生成的 CO 分子的平动激发曾在文献[206]中发现过。在碳和吸附在 Pt 上的氧相互作用时，观察到脱附的 CO 分子有 $\cos^{1.6}\varphi$ 的角分布。如果不从残存气体的装置中抽去氧气，那么，就可以观察到按定律 $\cos^{2.3}\varphi$ 更尖锐的分布。如果研究脱附 CO 分子的角分布，就可以观察到按 $\cos\varphi$ 定律的平衡分布。因此，在这种情况下，直接从 C＋O 的反应中脱附的 CO 分子，从性质上说，不同于吸附在表面上，并处于吸附中的 CO 分子。

在 Somorjai 及其同事们的工作[207]中得到的是不希望的结果。借助飞行时间质谱指出，$D_2 + O_2$ 在 Pt 上于高温(T_s＝664～913 K)时反应后，生成了平动的冷分子 D_2O(T_t＝283～470 K)(图 4－10)D_2 的角分布对反应 $D_2 + O_2$ 和 $D + O_2$ 是一样的，表明 D_2 是解离吸附的，而反应则是经由表面上生成的羟基进行的：

$$O_{ads} + D \longrightarrow OD_{ads} \quad 和 \quad 2OD_{ads} \longrightarrow D_2O + O_{ads}$$

后一个步骤要放热 160 kJ/mol，考虑到这个反应的活化能(约 70 kJ/mol)，那么，将有 90 kJ/mol 左右的能量分布在产物中。然而 D_2O 分子形成之后，显然已是热能化的，并长时间地停留在表面上。如果假定，脱附速率大于 D_2O 在表面上的热激发速率，那么脱附过程就将由具有高振动能级的分子来实现。这样一来，平

衡就将被破坏，结果观察到的是按速率的分子分布将比相应的和表面成热平衡的分布更慢。

文献[207]的作者们注意到，在气相反应中，当 $E_a/RT<5\sim10$ 时，非平衡效应相当重要。在 $E_a/RT=9\sim17$ 的给定的情况下，也就是非平衡效应处在可能的极限状态下，对 D_2O 分子的非平衡冷却的另一个解释是概念式的生成 Pt—OD…D 键和 D_2O 脱附机理。在这种情况下，分子 D_2O 的分布将在最大程度上取决于 Pt—OD 键的分布。在长期间的反应中，Tt 将相当于 T_s，当时间不长时，只有小部分 Pt—OD 的振动能级有效，同时观察到的 D_2O 平动能级将比平衡时的低。

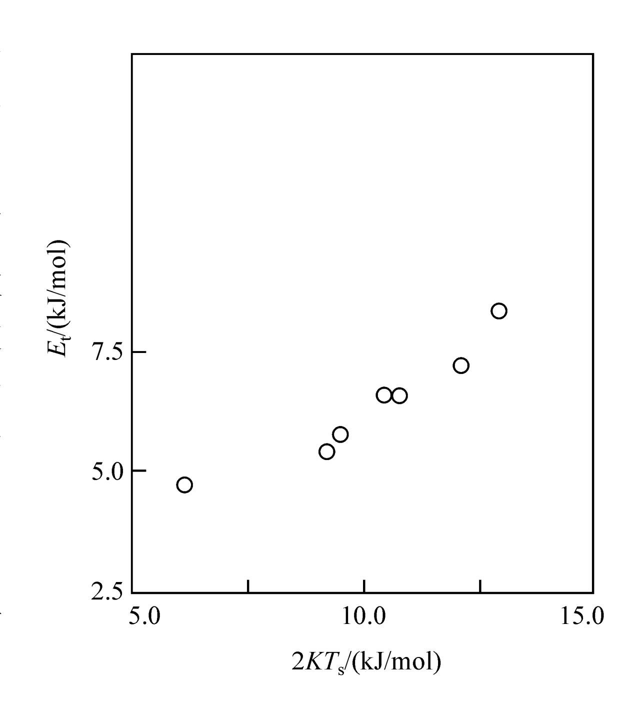


图 4-10 D_2 在 Pt(111)上氧化时生成分子的平动能和 Pt 表面温度的关系[207]

H_2 在 Pt(111)和多晶铂上于 $T_s=1227\sim1279$ K 氧化时将放出·OH 自由基，它的振动温度 $T_v=1.48T_s$，而转动温度 $T_r=0.85T_s$。同时，实际上和 θ 并无关系，而和表面上的 θ_0/θ_H 比值有关，也就是说，对 Pt—OH 键的强度并不灵敏。作者们得出结论：·OH 的脱附是通过自由转动的长寿命的前体——自由基进行的，弱的转动冷却则是借助脱附期间内的动态效应，显然是在氧的 π 轨道和表面相作用下进行的。

文献[34,55,208]的作者为了脱附 NH_3 在 Pt(111)上氧化时生成的 NO，观察到了如下关系：$T_r=0.45\ T_s$。

在丁烯于 Li-Sr-P 氧化物催化剂上氧化脱氢过程中，发现了有单态氧 $^1\Delta_g$ 生成[209]。单态氧 $O_2(^1\Delta_g)$根据红荧烯选择氧化之后的脱色来检测。作者假定，单态氧是经由和 Li 原子键合的中间过氧化复合物生成的。由催化剂中除去 Li，就会使前者按产生 $O_2(^1\Delta_g)$的比例而失活，但许多别的被研究的催化剂，其中包括深度氧化(Cr_2O_3、Fe_2O_3 等)和温和氧化(MoO_3、V_2O_5)的催化剂，都没有导致生成$O_2(^1\Delta_g)$。

在 Mjasnikov 及其同事们的工作中[210~212]，报道了一系列有关生成单态氧以及有关分子振动激发对吸附影响的异常结果。然而在所有情况中，这些作者应用了虽然对许多气体灵敏，但对气体选择性并不大的检测器——ZnO 基半导体膜。所以他们的结果已引起剧烈的争论。

在列举的文献中，有些作者认为对每一个这样的工作，也许对所得结果做解释时有一些错误。例如，简单的计算表明，作者发现生成的单态氧，在用无定形银膜离析时，在一个银原子可给出 1000 个单态氧，这在能量上显然是不可能的，因为 $O_2(^1\Delta_g)$分子的能量等于 1 eV。作者还假定。由于使用的装置中“手指”加热的关

系，振动激发的氮分子在半导体检测器上可以迅速进行不可逆吸附，这也是经不起批评的，因为在研究氮的压力和室温下，已经有相当部分的氮分子处于激发状态，同时简单的提高压力还应该加速激发分子的不可逆吸附过程。但这都没有在实验中做过验证。

三、其他催化反应

注意一下 N_2O 在洁净的和覆盖碳的 Pt(100)上[120] 和 W 上[213] 分解的研究。在这两个工作中，观察到了反应产物 N_2 和 NO 有方向的角分布。Palmer 和 Smith[4] 在这两种情况下注意到质谱结果并不是单值的。因为 N_2O 在质谱上离子化，既可以转化成 N_2 也能转化成 NO。

在 Savkin 及其同事们的工作中[214]，用程序升温反应法研究了 NO 在多晶铂，基本上是朝向晶面 Pt(100)上的分解。图 4－11 示出了 NO 在 Pt(100)上分解产物的热脱附谱，分解产物 N_2 在比 NO 较高的温度下溜出，而氧则要在高得多的温度下才溜出。

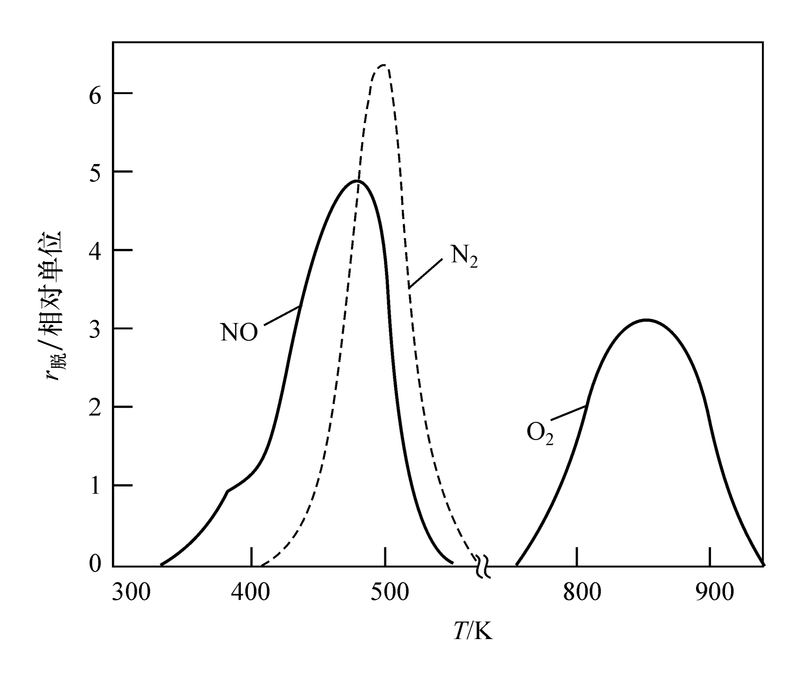


图 4－11　NO 在 Pt(100)上分解产物的热脱附谱

在研究角分布时指出，NO 按定律 $\cos\varphi$ 脱附，O_2 按 $\cos^{15}\varphi$ 脱附，而 N_2 则按 $\cos^2\varphi$ 脱附[图 4－12(a)]，或者，在考虑表面粗糙度重算之后按 $\cos^{16}\varphi$ 脱附。根据式(4－1)，NO 吸附的 E 值为(13±2.0) kJ/mol。作者[214] 对分解列出了下列网络

$$NO + Z \Longrightarrow ZNO \qquad (a)$$

$$ZNO + Z \Longrightarrow ZN + ZO \qquad (b)$$

$$2ZN \Longrightarrow N_2 + 2Z \qquad (c)$$

式中：Z——活性中心。

得到了与该网络相应的位能曲线的实验数据，然而步骤(c)引起了怀疑。因为氮

不能以显著的速率吸附在铂上。所以，作者[214]给出了更可能的放出 N_2 的步骤：

$$2ZNO \longrightarrow N_2 + 2ZO \quad (d)$$

$$ZNO + ZN \longrightarrow N_2 + ZO + Z \quad (e)$$

N_2 分子从平动激发态流出，而 O_2 分子只能在高温下形成和在 $T_t \sim T_s$ 时脱附。

在该作者的另一个工作中[215]，用带有角分辨的程序升温反应法，在多晶铂上研究了反应：$N_2O + CO \longrightarrow N_2 + CO_2$ 的反应产物 CO_2 的脱附规律，和 N_2O 与 CO 以及 O_{ads} 和 CO 相互作用中的相同，这可以用以下的反应机理说明：

$$N_2O \longrightarrow O_{ads} + N_2 \qquad O_{ads} + O_{ads} \longrightarrow O_2$$

$$CO \longrightarrow CO_{ads} \qquad CO_{ads} + O_{ads} \longrightarrow CO_2$$

脱附 CO 的角分布相应于 $\cos\varphi$ 定律，O_2 的角分布相应于 $\cos^{1.5}\varphi$ 而 CO_2 的角分布相应于 $\cos^3\varphi$ 定律[图4－12(b)]。作者在考虑表面粗糙度之后，对 CO_2 的角分布修改为 $\cos^6\varphi$[215]。$\cos\varphi$ 的指数比以往谈到的，由 Matsuschim 根据 CO 在 Pt 上氧化的工作获得的小[196～198]。但是，所有都指出和平衡偏离相当大。利用 van Willingen 式(4－1)，作者[196]对相反的过程——CO_2 的吸附活化能得到了值 (105±1.7) kJ/mol。

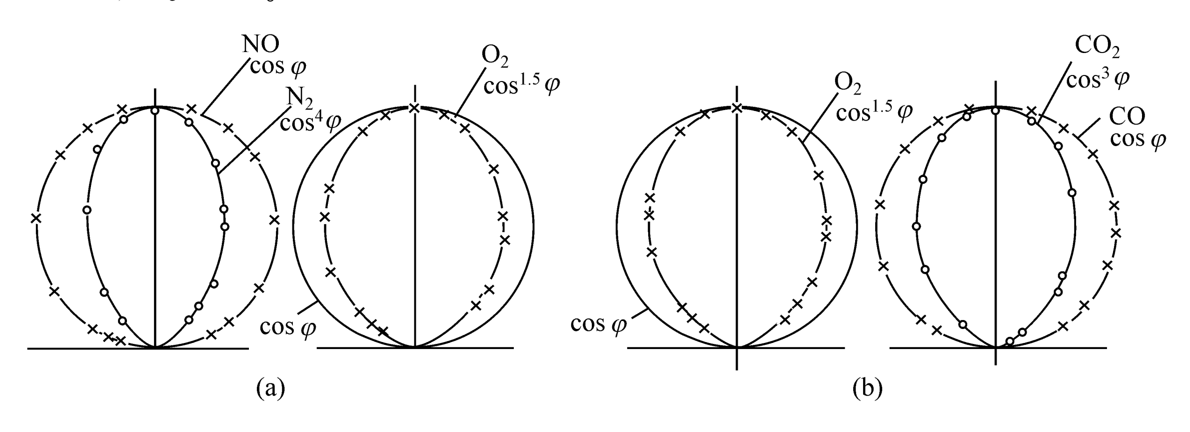
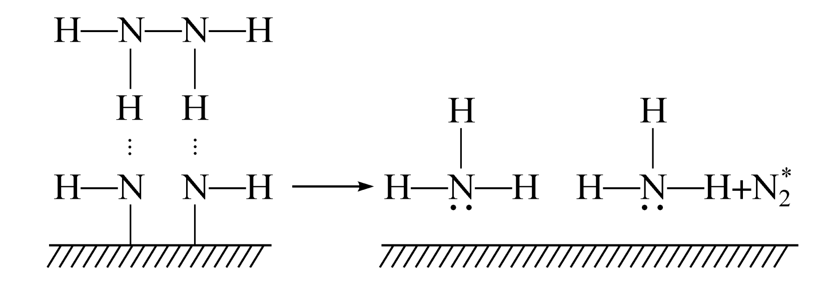


图 4－12　NO 分解时(a)[214]和 N_2O 与 CO 相互作用时(b)[215]从 Pt 表面放出的物种的角分布

对 NO_2 在 Ge 上还原时生成 NO 分子，用 LIF 方法求得的转动能级布居大大偏离了平衡值。然而，并没有发现在这种情况下脱附分子中有多余的平动和振动能[217]。显然，NO 分子已由键合很牢的状态转入可以垂直转向表面的弱键合前体。在脱附时，由于转动能转移到平动能的关系，观察到了转动冷却现象。关于 NO 在脱附时的转动冷却，已在本章第一节三中谈及。

还研究了肼的放热催化反应，Sawin 和 Merrill[218]指出，N_2H_4 在 Ir(110) 于 250 K 分解时，观察到了反应产物氮有尖锐方向的角分布～$\cos^n\varphi$，这里 $n>100$。所有氮分子都在与表面垂直的 7°范围内检测到。同时，是平动加热的。显然，在 600 K 脱附的分子($N_2 + H_2$)是热均衡的。为了说明低温时的结果，作者利用了 Wood 和 Wise 的机理[176,219]，按照该机理，来自气相的 N_2H_4 分子先和双吸附复合物相互作用



由此溜出激发的氮分子，同时，表面上保留两个吸附的氨分子。

N_2H_4 在 Pt、Ir、W 上于 $T>900$ K 时分解，将导致生成分子的非平衡能量分布[220]。高达30%～40%的放热反应的能量以分子的平动能形式被带走。在 $T_s=1520$ K时进入热平衡。按照文献[221]，这里由于反应热的关系：

$$2Pt—NH \longrightarrow 2Pt+N_2+H_2+168\ kJ/mol(1.76\ eV)$$

还可能有振动激发，因为对 N_2 分子的振动激发 1.60 eV 来说，这就很足够了。另外，还可能发生更激烈的放热反应：

$$2Pt\text{-}NH \longrightarrow 2Pt\text{-}H+N_2$$

联系到文献[218,220]于肼分解时生成激发分子的结果，还可以提到前苏联物理化学研究所的工作[222]。这里，N_2H_4 的催化分解是用独立的量热计进行研究的。气相中的热电偶相对于催化剂——金属铁的大的受热可以用按链锁反应机理在气相中进一步进行的自由基反应由催化剂所引发来解释。因为这时形成的激发物种使气相中的热电偶焊接处加热是完全可能的。

正如已经知道的[223]，独立的量热法常常用来观察作为发现多相催化反应延续的均相链锁反应的基本方法。上面已经谈到，在催化中，特别是在放热的催化反应中，从表面发出的激发分子中不是自由基的情况是很广泛的。这些分子可以通过向气相放出热量进一步减活，所以在没有同时测定自由基活度时。要重新考查一下所有根据独立量热计作为在催化剂上进行自由基链锁反应证明的数据。

在催化中，从表面上溜出物种的温度（平动的和振动的）如此之高（高出1000 K），以致很可能使催化剂附近的气体在前表面层中进一步反应。现在还不知道有这样的工作，把这样的多相催化现象用这样的观点来观察。

已经研究过反应[224]：

$$F_{ads}+H_{2,ads} \longrightarrow HF^*(g)+H_{ads}$$

在多晶 CF_4 表面上于20 K时进行时，产物中振动和转动能的分布。这个反应是强放热的，并在气相中做过广泛研究，而且以此为基础测定了化学激光。对在表面上的反应，已经发现在第二和第一振动能级上生成振动激发 HF^* 速率常数之比 $k(\nu=2)/k(\nu=1)=0.5$。这个值远远小于气相中相互的值。在气相反应的振动激发的 HF^* 的平均能量约为70 kJ/mol，而在表面上则是34 kJ/mol。显而易见，在 HF^* 脱附之前，它失去了部分能量。

很有兴趣的还有在吸热反应中——氨在Pt上的分解，根据生成激发物种的结

果,Foner 和 Hudson[221]研究了该反应于1233 K 时生成的 N_2^* 分子的分布。大多数 N_2 分子具有的激发能<1.3 eV,但某些有 2.4 eV 的能量,也就是说,在第九振动能级上激发的。为了说明这一结果,作者在已知的氨分解步骤中

$$NH_3 \Longrightarrow NH_{3,ads} \tag{a}$$

$$NH_{3,ads} \Longrightarrow NH_{ads} + 2H_{ads} \tag{b}$$

$$NH_{ads} \Longrightarrow N_{ads} + H_{ads} \tag{c}$$

$$N_{ads} + NH_{ads} \Longrightarrow N_2 + H_{ads} \tag{d}$$

$$N_{ads} + N_{ads} \Longrightarrow N_2 \tag{e}$$

$$2H_{ads} \longrightarrow H_2 \tag{f}$$

还加入了以下两个步骤:

$$NH_{ads} + NH_{ads} \Longrightarrow N_2^* + H_2 + 1.75\ eV \tag{g}$$

$$NH_{ads} + NH_{ads} \Longrightarrow N_2^* + 2H_{ads} + 2.4\ eV \tag{h}$$

可见,仅仅反应(h)就可以说明分子 N_2^* 的振动激发是在第九能级上,NH_3 在 Pt 上分解的位能能级示于图 4-13 中。

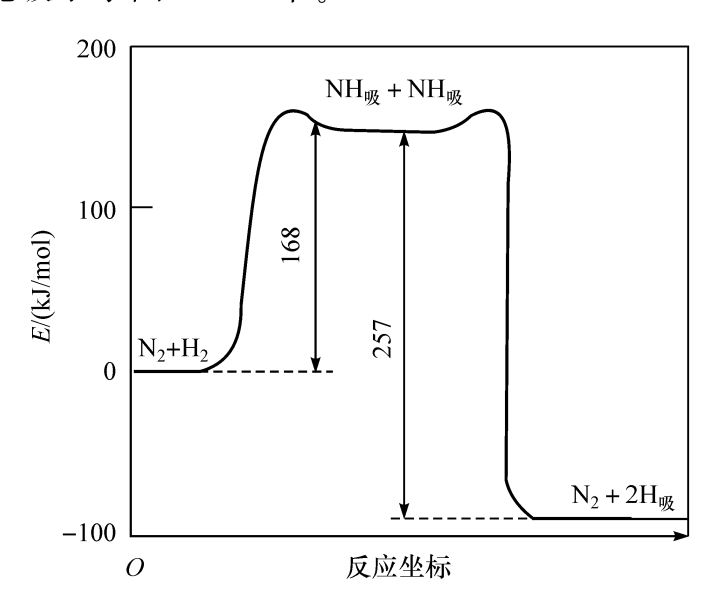


图 4-13　NH_3 在 Pt 上分解反应的能量剖视图[221]

Weinberg 及同事[225]对这个结果提出了另一种解释。根据他们的意见,观察到的 N_2 的振动激发,可以看作是氮原子的再结合,如果 N_2 的解离吸附的活化能不少于 85 kJ/mol 的话。

在分子——催化反应产物中,发现远离平衡的能量分布,指出了非平衡不仅在最后一步——由弱键合状态的脱附,而且在它之前的步骤中也存在。根据原料的振动、平动的转动激发的微可逆性,也应该指出对催化有重要影响。

在上面讨论过的工作中,都是用分子束方法在低压下进行研究的。在高压下,分子的激发一般在气相中会很快地减活。所以在大多数情况下,显然对催化反应的稳定速率只有很小的影响。然而,在这个方向上,还没有作过系统的研究。像单

态氧 O_2 ($^1\Delta_g$)那样长寿命分子,可能会对催化转化有重要影响。

参 考 文 献

[1] McCurrot B. J Chem Phys, 1963, 39(5):1317~1325

[2] Somorjai G. Chemistry in Two Dimensions. Ithaca:Cornell Union Press, 1981, 556pp

[3] Smith J N. Experimental Methods in Catalytic Research. Ed(Anderson R B)New York:Acad Press, 1976, Vol.3, 149~173

[4] Palm R L, Smith J N. Catalysis Rev, 1975, 12(2):279~309

[5] Cavanagh R R, King P S. Chemistry and Physics of Solid Surface. Eds(Vanslow R, Howe R). Berlin-Heidenberg:Springer Verlag, 1984, p141~158

[6] Gerber R B. Chem Rev, 1987, 87(1):29~79

[7] Seithause W, Szwarz J, Olander J. Surf Sci, 1972, 33(2):445~460

[8] Smith D N, Merrill R P. J Chem phys, 1970, 53(9):3588

[9] Weinberg W H. Colloid Interface Sci, 1974, 47(2):372~380

[10] Horst J E. Phys Lett, 1979, 43:1175~1179

[11] Palmer R L, O'Keefe D. Phys Lett, 1970, 16(4):529~533

[12] Lapnjalade J, Legay Y. J Chem Phys, 1975, 63(4):1389~1400

[13] Gibson K D, Sibener S J, Hall B M et al. ibid, 1985, 83(10):4256~4268

[14] Bernasek S, Somorjai G A. ibid, 1974, 50(11):4661~4663

[15] Dabiri A E, Lee T J, Stickney R E. Surf Sci, 1971, 26(2):525~530

[16] Bradley T Y, Dabiri A E, Stickney R E. ibid, 1972, 29(2):590~602

[17] Goodmen F D. ibid, 30(2~3):525~539

[18] Comsa G, David R, Schmacher B J. ibid, 1979, 85(1):45~68

[19] An Willingen M. Phys Lett, 1968, A28(2):80~84

[20] Balloch M et al. Surf Sci,1974, 46(2):358~372

[21] Comsa G, David G. J Chem Phys, 1983, 78(3):1582~1587

[22] Harris J et al. ibid, 1988, 89(7):4427~4439

[23] Ohno Y et al. Appl Surf Sci, 1988, 33/34:238~244

[24] West L A, Somorjai G A. J Chem Phys, 1972, 57(12):5143~5153

[25] Campbell C T et al. Surf Sci, 1981, 107(1):107~120

[26] Palmer R L et al. J Chem Phys, 1970, 53(5):1666~1676

[27] Robat H G et al. Surf Sci, 1985, 155(1):101~118

[28] Brusdoglins G, Toenics J P. ibid, 1983, 126(4):647~653

[29] Cowin JP et al. J Chem Phys, 1983, 79(7):3537~3649

[30] Yu C F et al. Phys Rev Lett, 1983, 51:2210~2214

[31] King D S, Mantell D A, Cavanagh R R. J Chem Phys, 1985, 82(2):1046~1048; 1986, 84(9):5131~5142

[32] Mantell P A et al. ibid, 1983, 78(10):6338~6339

[33] King D S, Cavanagh R R. ibid, 1982, 76(11):563~5636

[34] Segner J et al. Surf Sci, 1983, 131(2~3), 273~289

[35] Assher M, Guthrie W L, Lin T H et al. J Chem Phys, 1983, 78(10):6972~7004

[36] Modl A, Robota H, Segner J et al. ibid, 1982, 70(11):5694~5708

[37] Kubiak G D, Hurst J E, Rannagel H G et al. J Chem Phys, 1983, 79(10):5163～5178
[38] Laudersdale J C, McNutt J F, McCardy C W. Chem Phys Lett, 1984, 107(1):43～47
[39] Tanaka S, Sugano S. Surf Sci, 1984, 143(1):L371～375
[40] Muhlhausen C W, Williams L R, Tully J C. J Chem Phys, 1985, 83(5):2544～2600
[41] Hamza A V, Fern P M, Budde F et al. Surf Sci, 1988, 199(1～2):13～27
[42] Cavanagh R R, King D S. J Vac Technol, 1983, A1(2):1267～1268;1984, A2(2):1036～1039
[43] Hayden B E, Krietzschmer K, Bradshaw A M. Surf Sci, 1983, 125(2):366～380
[44] Modl A, Robota H, Segner J et al. J Chem Phys, 1986, 83(9):4800～4807
[45] Bialkowskii S E. ibid, 1983, 78(1):600～601
[46] Tang S L, Lee M B, Beckerie J D et al. ibid, 1985, 82(6):2826～2827; 1986, 84(11):6488～6506
[47] Tully J C. Kinetics of Interface Reaction(Proc Works Campobello,24～27 Sept.1986) Eds(Gruns M, Kreuzer H J). Berlin-Heidenberg:Springer, 1987, p37～43
[48] Gadzuk J W, Landmann U, Kuster E J et al. Phys Rev Lett, 1982, 49:476～529
[49] Jacobs D C et al. J Chem Phys, 1987, 87(8):5038～5039
[50] Barker J A, Auerbach D J. Surf Sci Repts, 1984, 4(1～2):1～15
[51] Kubiak G D, Sitz G D, Zare R N. J Chem Phys, 1984, 81(12):6397～6398
[52] Zacharias H, David R. Chem Phys Lett, 1985, 115(2):205～208
[53] Assher M, Samorjai G. Dynamics on Surfaces. Press 17th Jerusalem Symp(30 Apr.～8 May). Dordrecht: Nort-Holland, 1984, 117～120
[54] Mantell D A et al. J Chem Phys, 1983, 78(6):4250～4255
[55] Assher M, Guthrie W L, Lin T H et al. J Phys Chem, 1984, 78(15):3233～3238
[56] Cross J A, Lurie J B. Chem Lett, 1983, 100(2):174～177
[57] Assher M, Samorjai G A, Zeeir Y. J Chem Phys, 1984, 81(3):1507～1511
[58] Rettner C T, Kimman J. Fabre E et al. Surf Sci,1987, 192(1):107～130
[59] Gadzuk J W, Holloway S. Phys Rev, 1986, B33(9):4298
[60] Houston P l, Merrill R P. Chem Rev, 1988, 88(4):657～671
[61] Russel J N. J Chem Phys, 1986, 85(10):6186～6193
[62] Russel J N, Gates S M, Yates J J. ibid, 1986, 85(11):6742～6802
[63] Yates J J, Russel J N et al. Kinetics of Interface Reaction. (Grunze M, Kreuzer H J Eds) Berlin Heidenberg:Springer, 1987, 71～88
[64] Harris J, Rohmar H, Yang K. Surf Sci, 1988, 198(1～2):2312～2320
[65] Robata H J et al. ibid, 1985, 155(1):1011～1018
[66] Hamza A V, Madix R G. J Phys Chem, 1985, 85(25):5381～5386
[67] Harten U, Toennies J P. J Chem Phys, 1986, 85(4):2249～2265
[68] Gelb A, Cardillo M J. Surf Sci, 1978, 75(1):19～30
[69] Kara A, De Pristo A F. J Chem Phys, 1988, 88(8):5240～5242
[70] Lee J, Madix R J, Schluegel J E et al. Surf Sci, 1984, 143(2～3):626～638
[71] Rettner C T, Pfnur H E, Auerbach D G. J Chem Phys, 1986, 84(6):4163～4167; 84(11):6782～6802
[72] Yates J J, Russel J N et al. Kinetics of Interface Reaction. (Grunze M, Kreuzer H J Eds) Berlin Heidenberg:Springer, 1987, 300
[73] Rettner C T Delonise L A, Auerbach D J. J Chem Phys, 1986, 85(2): 1131～1149
[74] Kohrt C, Gomer P. Surf Sci, 1973, 40(1):71～88

[75] Streiruck H P, D'Evelin M P, Madix R J. ibid, 1986, 172(3):L561～565
[76] Streiruck H P, Madix R J. ibid, 1987, 185(1～2):36～52
[77] Rendulic K P, D'Evelin M P, Madix R J. ibid, 187, A5(4):562～573
[78] Bykob V, Dalidchik F, Kovalenski S et al. Proc VI th Intern
Symp. Heterog. Catalysis, Sofia, Izd-Bo,BHP,1987,Part I P348～352
[79] BykovV N, Kovalenskii S A. Surface, 1986(9):140～144 (in Russian)
[80] Abzawa H, Murrata Y. J Chem Phys, 1988, 88(5):3317～3321
[81] Kang H, Schnler T R, Rubalais J W. Chem Phys Lett, 1986, 128(6):348～353
[82] Kang H, Srinadan K, Rubalais J W. J Chem Phys, 1987, 86(6):3753～3755
[83] Kang K, Kasi S W, Rubalais J W. ibid, 1988, 88(9):5882～5924
[84] Crisa M, Doyen G, Van Trentini E. Surf Sci, 1986, 163(1～2):120～125
[85] Lee M B et al. J Chem Phys, 1987, 81(1):723～740
[86] Vach H, Huger J, Wajther H. Chem Phys Lett, 1987, 133(4):279
[87] Gdowski C E et al. J Vac Sci Technol, 1985, A3(3):1561～1565
[88] Misevith J, Plum C N, Blyholder C et al. J Chem Phys, 1983, 78(6):4245～4349
[89] Clary D C, Depristo A F. ibid, 1984, 81(10):5167～5178
[90] Bras J E. ibid, 1987, 87(1):170～183
[91] Rettner C T, Stern H J. ibid, 1987, 87:770～773
[92] Stewart C N, Ehrlich G. ibid, 1975, 62(2):4672～4682
[93] Slater N G. Theory of Unimolecular Reacton. New York:Cornell Univ Press, 1959, p230
[94] Yates J T et al. J Chem Phys, 1979, 79(5):2266～2280
[95] Lo T S, Ehrlich G. Surf Sci, 1987, 179(1):L19～25;1988, 205(3):L813
[96] Ceyer S T, Backerie J D, Lee M B et al. J Vac Sci Technol, 1987,A5(4):501～507
[97] Backerie J D et al. J Chem Phys, 1987, 86(12):7226～7242
[98] Colrin M E, Kay B. Surf Sci, 1988, 204(3):2375～79;205(3):2805～2812
[99] Steinruck M P, Hamza A, Madix R J. ibid, 1986, 177(1):L571～575
[100] Halpern B, Almitaz I. Chem Eng Sci, 1986, 41(4):899～908
[101] Hamza A V, Madix R J. Surf Sci, 1987, 179(1):25～41
[102] Weinberg W H. J Phys Chem, 1985, 89(6):2497～2508
[103] Hamza A V, Steinick H P, Madix R J. J Chem Phys, 1986, 85(11):7494～7495
[104] Arakawa R, Rabinovitch B S. J Phys Chem, 1982, 86(24):9774～9786
[105] Yuan Wei, Rabinovitch B S. J Chem Phys, 1984, 80(4):1687～1703
[106] Oref J, Rabinovitch B S. J Chem Soc Faraday Trans, 1984, 80(4):769～780
[107] GerberR B, Erber R. Chem Phys Lett, 1983, 102(5):466～471;1984, 107(2):141～146
[108] Foner S, Hudson R L. J Chem Phys, 1975, 62(12) :4672～4684
[109] Botari F J, Greene E F. ibid, 1984, 88(12):4238～4252
[110] McCarroll J J, Thomson S J. J Catal, 1970, 19(1):144～160
[111] Parado-Silva G, Kester K, Loffer D et al. Rev Sci Instr, 1977, 48(7): 897～902
[112] Loffer D, Haller G L, Fenn J B. J Catal, 1979, 57(1):960～972
[113] Parado-Silva G, Loffer D, Halpern B L et al. Surf Sci,1979, 57(1):960～972
[114] Tsou L, Haller G L, Fenn J B. J Phys Chem, 1987, 91(10):2654～2658
[115] Parado-Silva G, Haller G A, Fenn J B. Proc IV th North Amer Meeting of Catalysis Socity. 1975, Preprint, 39

[116] Tschkukov-Roux E. J Phys Chem, 1969, 73(11):3891～3901
[117] Salmeron M, Gale R, Somorjai G A. J Chem Phys, 1983, 70(5):2807～2814
[118] Schafer K. Z Elektrochem, 1952, 56(2):398～407
[119] Shafer K, Gerstacker H. Z Elektrochem, 1954, 58(3):455～468
[120] West L A, Somorjai G A. J Vac Sci Technol, 1968, 9(1):71～75
[121] Bernasek S L, Somorjai G A. J Chem Phys, 1978, 65(7):3149～3169
[122] Goltharp R N, Scott J T, Muschlitz E E. ibid, 1969, 51(12):5180～5186
[123] Smith J N, Palmer R L. ibid, 1968, 49(11):5027～5040
[124] Palmer R N, Smith J N. ibid, 1974, 60(4):1453～1470
[125] Chung T J. Surf Sci Rept, 1983, 3(1):3～28
[126] George T F et al. Prog Surf Sci, 1984, 16(2):139～172
[127] Chung T J. Surf Sci, 1986, 178(1～3):763～790
[128] Basov N G, Belenob E M, Isakov V A et al. Letter in Journel of Eksp and Theoretical Physics, 1975, 22(4):221～223 (in Russian)
[129] Lin C L, Atvarz T D Z, Pessine F B T. J Appl Phys, 1977, 46(5):1720～1725
[130] Gochelaisviri K S, Karlov N V, Ovchenkov A I et al. Zhr ETF, 1976, 70(2):531～542 (in Russian)
[131] Karlov N V, Loguchev A C, Petrov Ju N et al. Zhr ETF, 1985, 41(5):384～386 (in Russian)
[132] Petrov Ju N. Isv AH USSR Ser Fiz, 1986, 50(4):671～682(in Russian)
[133] Muchamedgalieba A F, Boledar A M. Surface, 1983, (5):125～130 (in Russian)
[134] Chung T J. J Chem Phys, 1980, 70(11):6303～6313
[135] Hanabara M, Namiki A, Yoshibara K. Appl Phys Lett, 1979, 35(8):626～629
[136] Goodman F O. Surf Sci, 1198, 109(2):34～50
[137] Beri A C, George T F. J Chem Phys, 1983, 78(6):4288～4312
[138] Zure R M, Levine R D. Chem Phys Lett, 1987, 140(6):593
[139] Dzhidzhoev M S, Chochlov R V, Lygin V I et al. Tunable Lasers and Applications. Eds (Mooradian A, Jaeger T) Berlin-Heidenberg:Springer, 1976, 100～107
[140] Dzhidzhoev M S, Osipov A I, Ponchenko et al. Zhr Fiz Khim, 1978, 47(3):684～690 (in Russian)
[141] Kawai T, Moore C R, Chin C T. Surf Sci, 1984, 136(1):L19～L24
[142] Huang X Y, George T F, Juan J M et al. J Phys Chem, 1984, 38(24):5772～5786
[143] Hussia J, Chuang T J. Ber Bunsenges, 1985, 105(5):565～572
[144] Kay B D, Raymond J D. Chem Phys Lett, 1986, 130(1～2):79～83
[145] Chuang T J. J Chem Phys, 1982, 76(8):3828～3842; Phys Rev Lett, 1982, 49(3):382～386
[146] Macchni J, Hass R. Appl Phys, 1982, B28(1):224～233
[147] Schifer B, Hass R. Chem Phys Lett, 1984, 105(5):263～267
[148] Creighton J R, Whitw J M. Surf Sci, 1984, 136(2～3):449～462
[149] Goril Z W et al. Phys Rev, 1983, B28(12):2119～2124
[150] Hussia I, Seki H, Chuang T J et al. ibid, 1985, B32(5):3482～3496
[151] Kreuzer H J. Farad Disc, 1985, 80:265～276
[152] Gortel Z W et al. Surf Sci, 1987, 179(1):179～186
[153] Heidberg J, Stein H, Weiss H. ibid, 184(3):L431～L438
[154] Feim P M et al. Phys Rev Lett, 1987, (2):9602～9605
[155] Murphy W C, George T F. Surf Sci, 1982, 144(1):183; J Phys Chem, 1982, 36(10):4481～4495

[156] Lin Y S, Chiang S W, Bacon F. Appl Phys Lett, 1981, 38(10):1981～1985; Flory C. Phys Rev Lett, 1984, 52(8):2076～2081

[157] Lichtman D, Shapira Y. CRC Crit Rers Solid State Mater Sci, 1978, 8:93～127

[158] Koel B E et al. Adv Chem Ser, 1980, 184:27～65

[159] Moiseyenko I P, Giabowskii A A, Lisachenko A A. React, Catal Lett, 1985, 28(1):117～121

[160] Van Hieu N, Lichtman D. Surf Sci, 1981, 103(3):538～548; J Vac Sci Technol, 1981, 18(1):49～51

[161] Baurdon E B, Cowin J P, Harrison J et al. J Chem Phys, 1984, 88(13):6100～6108

[162] Sesseimann W, Marinero E E, Chuang T J. Surf Sci, 1986, 175(1～3): 787～797

[163] Murphy W C, George T F. J Chem Phys, 1984, 80(10):5303～5307

[164] Gluck N S, Ying Z, Bartosch C E, Ho W. ibid, 1987, 86(8):4957～4978

[165] Weid D, Andeson P, Freund M J. Chem Phys Lett, 1987, 176(1):106

[166] Natzle W C, Padowitz D, Sibener S J. J Chem Phys, 1988, 88(12):7925～7994

[167] Burgess D, Cavanagh R R, King D S. ibid, (10):6556～6559

[168] Chekali S V, Golovieb V V, Kozlov A A et al. J Phys Chem, 1988, 92(4):6855～6859

[169] Sun J X,Qi ZQ. Ann Chin Sinica, 1985, 41(1):19～21

[170] Belikov A P, Borman B D, Nikolaev B I et al. Khim Fiz, 1985, 4(8):1030～1035 (in Russian)

[171] Umstead M E, Lin M C. J Phys Chem, 1978, 82(120):2047～2056

[172] Umstead M E et al. Opt Eng, 1980, 19(1):94～102

[173] Bass H F, Fanchi J R. J Chem Phys, 1976, 64(8):4417～4437

[174] Hemminger J C, Carr R, Lo W J et al. Adv Chem Ser Washington ACS, 1980, 194:233～252

[175] Gonther G M, Parson C A, Harris C B. J Phys Chem, 1984, 88(19):4200～4209

[176] Wood B J, Wisee H. ibid, 1961, 65(5):1976～1991

[177] Melin G A, Madix R J. Trans Farad Soc, 1971, 67(9):2711～2728

[178] Dickens P G, Linnett J W, Pullzewska W. J Catal, 1965, 4(1):140～158

[179] Problems in Kinetics and Catalysis: Non-stationary and non-equilibrium processes in catalysis. Moscow:Nauk, 1978, Vol.17 29p

[180] Kislok M Y, Tret'jakov I I, Korchak V N. Kinet Katal, 1976, 17(4):963～987 (in Russian)

[181] Halpern B L, Rosner D E. J Chem Soc Farad Trans, 1978, 74 Part I(7):1883～1896

[182] Ogryzbo E A, Perarson A E. J Phys Chem, 1968, 72(8):2913～2925

[183] Mannella G G, Harteck P. J Chem Phys, 1961, 34(5):2177～2198

[184] Harteck P, Reeves R, Mannella G G. Can Chem, 1961, 38(10):1648

[185] Dessaux O, Goodmend P, Matel P. J Quanum Spectr. Radial Transfer, 1983, 30(2):134～141

[186] McCreery J H, Wolken G. J Chem Phys, 1976, 64(7):2745～2858

[187] Comas G, David R, Schumacher H J. Surf Sci, 1980, 95(1):L110～L114

[188] Lin T H, Somorjai G A. J Chem Phys, 1985, 87(1):135～150

[189] Zelenov V V, Sarggsjan T N, Dodonob A F. Khim Fiz, 1986, 5(8):1056～1060 (in Russian)

[190] Thorman B P, Anderson D, Bernasek L. J Chem Phys, 1981, 18:6498～6500; Phys Rev Lett, 1980, 44(5):743～747

[191] Smith J N, Palmer R L. J Chem Phys, 1972, 54(1):13～32

[192] Smith J N, Palmer R L, Vroom D A. Vac Sci Technol, 1973, 10(2):373～377

[193] Cosma G, David R. Chem Phys Lett, 1977, 49(4):512～517

[194] Becker C A et al. J Chem Phys, 1977, 67(7):3394～3410
[195] Segner J et al. Surf Sci, 1984, 138(2～3):505～523
[196] Matsushima T, Asada H. J Chem Phys, 1986, 85(3):1658～1668
[197] Matsushima T. J Phys Chem, 1987, 91(24):6192～6198
[198] Matsushima T. Proc 8 th Intern Congr On Catal. Berlin:Weinheim, 1984, Vol 4. 121～131
[199] Mantell D A, Ryali S B, Halpern B L et al. Chem Phys Lett, 1981, 81(2):181～192
[200] Mantell D A, Ryali S B, Haller G L. Chem Phys Lett, 1983, 102(1):37～40
[201] Mantell D A, Kunimart K, Ryali S B et al. Surf Sci, 1986, 172(2):281～302
[202] Brown L S, Bernasek S L. J Chem Phys, 1985, 82(4):2110～2123
[203] Kori M, Halpern B L. Chem Phys Lett, 1986, 54:532～536
[204] Ben-Shaul A et al. Laser and Chemical Chang. Berlin:Springer, 1980, (10) Chapt 2, 23～72
[205] Kori M, Halpern B L. Chem Phys Lett, 1983, 83(1):32～38
[206] Savkin V V, Skljarob A V et al. Kinet Katal, 1990, 31:1392～1397(in Russian)
[207] Ceyer S T, Guthrie W L, Lin T H et al. J Chem Phys, 1983, 78(12):6982～6991
[208] Hofflauer M A, Hsu D S Y, Lin M A. ibid, 1986, 54(1):532～543;Surf Sci, 1987, 184(1～2):25～32
[209] Gaillory J P, Shiblom C M. J Catal, 1978, 54(1):24～30
[210] Panesh A M, Mjashikov I A. Zhr Fiz Khim, 1971, 45(2):261～267(in Russian)
[211] Mjasnikov I A, Grichhhhor'ev E I, Civenko B N. Usp Khim, 1966, 55(2):161～190 (in Russian)
[212] Gutman E E et al. Khim Fiz, 1985, 5(3):386～392 (in Russian)
[213] Colthorp R N, Scott J T, Maschlitts E E. J Chem Phys, 1969, 5(11):5180～5182
[214] Savkin V V, Bakuleva T N, Boeva O et al. Kinet Katal, 1989, 30:1455～1460 (in Russian)
[215] Savkin V V, Kisljuk M V, Skljarob A V. ibid, 1987, 28(6):1409～1417(in Russian)
[216] Kleyn A W, Luntz A C, Auerbach D J. Surf Sci, 1982, 117(1～3):33
[217] Modl A, Budde F, Gritsch T et al. J Vac Technol, 1987, A5(4):522
[218] Sawin H H, Merrill R P. J Chem Phys, 1980, 73(2):996～1012
[219] Wood B G, Wise H. J Catal, 1975, 39(2):471～492
[220] Kiela J B, Halpern B L, Rosner D E. J Phys Chem, 1984, 88(20):4522～4527
[221] Foner S N, Hudson R L. J Vac Sci Technol, 1983, A1(2):1261～1264
[222] Krylov O V. Dokl AN USSR, 1960, 130(5):1063～1066 (in Russian)
[223] Gerochovatskii Ja B, Korncenko T P, Schalja V V. Hetrogeneous-Homogeneous Reactions. Kief Technich, 1972, 201 (in Russian)
[224] Barnes J A et al. J Chem Phys, 1983, 82(8):3824～3830
[225] Vago J J, Tsai W, Weinberg W H. J Phys Chem, 1986, 90(24):653

第五章　化学能的增强作用

在本书的有关章节中，都会在微观水平上探讨催化中由于反应分子和具有不同程度的平动、转动、振动乃至电子激发态的催化剂相互作用而引起的非平衡性，这是因为在分子和表面相互作用时，基元动作中由于能级布居的改变，可以破坏分子速率的 Maxwell 分布以及按能量的 Boltzmann 分布。当气体和表面相互作用时，由于表面上放热反应放出的能量还可能生成具有高平动、转动、振动能量的热分子，也同样会改变吸附、脱附以及催化反应的速率。

实现超平衡分布的条件不仅对多相反应动力学，对一般的化学反应动力学也具有普遍意义。最近，对被别的化学反应增强的非热激发，特别是在某些分支链反应中由实验发现的有关反应，对利用这一现象的可能性引起了极大的兴趣[1]。

在文献[2]中，曾试图从理论上来解释利用一个反应中放出的热量以直接加速另一个反应的可能性，并提出了利用这个能量所需要的条件如下：①第二个反应应该是非平衡的(在这种条件下，非平衡性可理解为在反应进程中缺乏激发状态，这时，由激发状态转化的概率大大超过了弛豫的概率)；②第一个反应放出的能量应该超过第二个反应的活化能。在文献[2]中，最后还做出了这样的结论：利用从固体表面上的一个反应放出的能量以明显加速另一个反应的概率很小，这一推论看来并不正确。因为根据 Krylov 等的工作[3]，他们通过对非热增强化学反应的某些最简单动力学模型的分析，确定了增强效率可以有相当大的可能。

第一节　实现化学能增强的条件

一、增强作用的基本定义和机理

通过非热利用一个反应产物的超平衡能以增强另一个化学反应的作用被称为化学能的增强作用(stimulation of chemical energy，SCE)。这样的定义包含着对这一效率主要范围的说明：增强作用的非热(能量的)特性以及增强作用非平衡性的本质。

对名称“化学反应的增强”需要作某些解释。根据“增强”这个名词，一方面可理解为，为了达到预期的结果，化学反应的任何一个参数发生了变化，所以选择测定的任意增强因素，一般地说，将取决于力求达到的目的；另一方面，这里指的增强自然是化学转化固有的目的——经过从反应开始时算起的相同中间时间 t 内，反应产物尽可能地能获得最大的收率。联系到后者，增强作用的效率就可以理解为在相同的时间间隔 Δt 内生成反应产物的相对增加量。应该注意到利用反应的微

分特征，如速率或者有效速率常数，就可以定性地导出有关增强效率不正确的结论。例如，可以提出这样的情况（图 5－1），这里，在某一时间瞬间 t，在增强作用下达到了很大的转化率。可是，在这段时间内的浓度却已经下降得相当的大，而这一瞬间 t 的反应速率 r_2 可以小于没有增强时同一瞬间 t 的速率 r_1。这就非常清楚，该瞬间的反应产物的收率要比第二种情况下的大，这也就是说，从转化的固有结果的观点看，产物的收率已包含着所谓的反应增强的意义。与此类似，利用有效速率常数的情况也是如此。

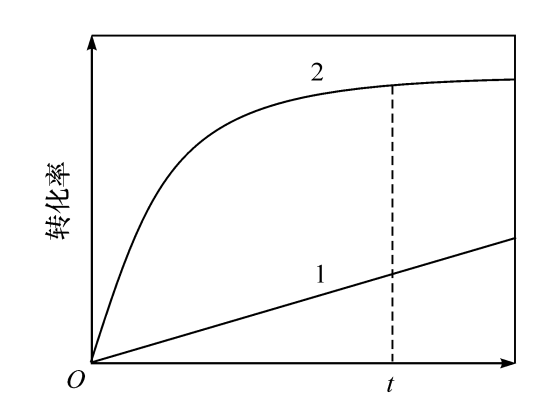


图 5－1　反应物在无增强（曲线 1）和有增强（曲线 2）时的转化图

在时间 t 瞬间，反应速率 $r_1 > r_2$

研究增强作用对反应的影响，还应该在其他条件相同时引用，这对于 SCE 意味着，产物的收率应该在相同的热力学条件下（体积、压力、温度等）以及在进入反应体积的每种反应物的总量相同的动力学来进行比较。

和上述见解相适应的有关 SCE 问题，可以如下地把它公式化：令化学反应的某些原料按一定的规律 $N(t)$，在没有增强剂时进入反应器，这时产物收率的动力学可以用函数 $n(t)$ 描述；在另一个情况中，即在相同的热力学条件下，反应物的送入也按相同的规律进行，但这时存在着某种化学能的因素 a，这时，产物的动力学行为将是 $n_a(t)$，化学能的增强效率将由 SCE 系数决定

$$\eta = n_a(t)/n(t) \tag{5－1}$$

按照文献[2]，SCE 的机理将导致以下两种基本情况：①一个反应的能量上的非平衡产物，将是另一个反应的原料、或者中间产物。因为这时第一个反应（增强的）乃是第二个反应（基本的）反应物的发生器，很自然地可以把这种情况称之为再生的增强作用；②增强反应的非平衡产物可以和基本反应的原料或者中间化合物互换能量，这时，可以把它称之为互换的增强作用。

在本章中，只限于探讨再生的 SCE 效率。

二、增强作用的发生

实现再生的 SCE 的条件，可以基本反应的最简单的双能级模型为例：

$$A \xrightarrow{\alpha r(t)} A^* \xrightarrow{\omega} B$$

$$k_{01} \downarrow k_{10}$$

$$A \xrightarrow{(1-\alpha) r(t)} A_0$$

式中：A_0，A^* ——增强反应的基态和激发态的原料；

B——基本反应的产物；

k_{01}, k_{10}——与平衡条件有关的中间能级转移常数；

ω——由激发态转化的概率；

$r(t)$——反应物 A 总量的再生速率；

α——激发状态中再生增强反应物种的分率。

这个过程的动力学可用式(5－2)描述

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}n_0/\mathrm{d}t &= -k_{01}n_0 + k_{10}n_1 + (1-\alpha)r(t) \\
\mathrm{d}n_1/\mathrm{d}t &= +k_{01}n_0 - k_{10}n_1 - \omega n_1 + \alpha r(t)
\end{aligned}
\tag{5-2}
$$

式中：n_0, n_1——相应能量状态中原料的浓度。

生成基本反应产物的动力学可由式(5－3)

$$n_a(t) = \int_0^t \omega n_1(t)\mathrm{d}t \tag{5-3}$$

决定，为了计算和定义式(5－1)相应的 SCE 系数，应该把 $n_a(t)$和平衡条件下生成产物的动力学关系，即和

$$\alpha = \alpha_p = k_{01}/(k_{01} + k_{10}) \tag{5-4}$$

相比较。

式(5－2)可以在任意再生速率 $r(t)$时积分成平方，因为在本书中，只试图原则上演示一下 SCE 高效率的可能性。为了一开始就对分析简化起见，将着眼于两个再生的极限情况：①脉冲再生。这时，增强反应的一些原料量可以很快(时间上远远小于基本反应的特征时间)转化成为基本反应的原料；②固定再生。这时，增强反应在时间内乃是基本反应物的恒定来源。

1. 脉冲再生

脉冲再生时生成 A 的速率可以通过 δ 函数

$$r(t) = N\delta(t) \tag{5-5}$$

模拟。其中，N 为增强反应中获得的物质 A 的总量。

对激发态，有源函数式(5－5)的体系式(5－2)的解有如下的形式

$$
\begin{aligned}
n_1(t)/N = {} & (\alpha\lambda_1 - k_{01})/(\lambda_1 - \lambda_2)[\exp(-\lambda_1 t)] \\
& - (\alpha\lambda_2 - k_{01})/(\lambda_1 - \lambda_2)[\exp(-\lambda_2 t)]
\end{aligned}
\tag{5-6}
$$

其中，特征时间常数 λ 可由式(5－7)确定。

$$\lambda_{1,2} = k_{01} + k_{10} + \omega \pm \sqrt{[(k_{01} + k_{10} + \omega)^2 - 4k_{01}\omega]}/2 \tag{5-7}$$

把式(5－6)代入积分式(5－3)，即可求得产物生成的动力学表示式

$$
\begin{aligned}
n_a(t)/N = 1 & - [(\alpha\omega - \lambda_2)/(\lambda_1 - \lambda_2)]\exp(-\lambda_1 t) \\
& + [(\alpha\omega - \lambda_1)/(\lambda_1 - \lambda_2)]\exp(-\lambda_2 t)
\end{aligned}
\tag{5-8}
$$

基本状态变化的动力学，例如，可以由物料平衡条件

$$n_0(t) + n_1(t) + n_a(t) \equiv N \tag{5-9}$$

确定。

如果时间常数 λ_1 和 λ_2 互相间很不相同,那么,在反应的动力学中,就可以分离出特征步骤,而物理量 $\lambda_{1,2}$ 就可以认为有直观的物理意义。这样,如果激发态的能量和热量相比很大,那么,中间能级的平衡常数为

$$K_p = k_{01}/k_{10} = \exp(-\Delta E/RT) \ll 1 \qquad (5-10)$$

式中:ΔE——激发能($\Delta E = E_1 - E_2$)。

在式(5-10)的情况下,式(5-7)取如下形式

$$\lambda_1 = k_{10} + \omega; \quad \lambda_2 = k_{01}\omega/(k_{10} + \omega); \quad \lambda_1 \gg \lambda_2 \qquad (5-11)$$

其中,λ_1 在弛豫条件下具有弛豫常数的意义;λ_2 则起着反应步骤的有效速率常数的作用,这时,弛豫过程已经完结($\lambda t \gg 1$)。

在无增强作用时,产物生成的动力学可由式(5-8)于条件式(5-4)时确定,而脉冲增强的系数则可通过式(5-1)中代入适当的动力学关系求得。由式(5-1)可知,脉冲增强效率 η 是由四个无关的无向量参数所决定:①引起增强的非平衡程度 $\beta = \alpha/\alpha_p$;②中间能级的平衡常数 K_p;③由激发态引入的反应性能 $\rho = w/k_{10}$;④从反应开始以后的时间,可以通过 $\tau = k_{10}t$ 来表示。

式(5-1)指出,反应有三个特征阶段,据此,η 的表示式被简化了,结果只给出了表观的说明。在反应开始阶段($\lambda_1 t \ll 1$),激发态尚未成功地消除弛豫,而有明显的结果:$\eta = \beta$,即增强的效率和非平衡再生的效果相等。

可以分离出的反应中间阶段($\lambda_1^{-1} \ll t \ll \lambda_2^{-1}$),这时 λ_1 和 λ_2 很不一样,例如,在满足式(5-10)条件时,在这一阶段,SCE 的系数将随时间按规律

$$\eta = (\beta + \tau)/(1 + \tau) \qquad (5-12)$$

下降,而当 $\tau < \beta$ 时,增强效率可以很高,在这一阶段内,增强有如下意义:中间阶段开始时,弛豫已经停止,同时,在增强条件下积累的产物,甚至可以小于无增强时的反应(由于反应物已在弛豫阶段中消失)速率进行。然而总的产物量,由于弛豫步骤的贡献,在增强条件下将高于无增强剂时的;只有反应在自发进行的时间内,生成和增强剂存在时的等同弛豫时间内积累近似量的产物时,才能不谈及弛豫步骤在产物积累中的贡献。作为 SCE 效率下降的特征时间,可以采用 SCE 系数下降至 $\eta = 2$ 时的这段时间。由式(5-12)可见,这段间隔是 $\tau_2 = \beta$,即在非平衡再生剂的效率相当大的时候,SCE 效率在时间超越弛豫时间时是很大的。最后,在反应的最后阶段中($\lambda_2 t \gg 1$),甚至在自发进行的体系中也能达到很高的转化率,SCE 系数则力求达到 1,也就是说,反应“已忘掉”起始条件时的非平衡性了。

2. 固定再生

反应物固定再生的模型可用于评估在整个时间内作用于基本反应的增强剂的效率。在固定再生时,增强反应在反应时间内作为基本反应的原料是不变的。也就是说,再生的速率

$$r(t) = r = 常数 \qquad (5-13)$$

由式(5－2)和源函数式(5－13)求得的激发态的反应动力学有如下形式

$$n_1(t)=r/\omega\{1-[(\alpha\omega-\lambda_2)/(\lambda_1-\lambda_2)]\exp(1-\lambda_1 t)$$
$$+[(\alpha\omega-\lambda_1)/(\lambda_1-\lambda_2)]\exp(-\lambda_2 t)\} \qquad (5-14)$$

和上述脉冲再生的情况一样,时间常数 $\lambda_{1,2}$ 也由式(5－7)所决定,因为固定源并未在反应进行中引入附加的特征时间。将函数式(5－14)代入式(5－3),可求得产物生成的方程式

$$n_a(t)/r=t+\alpha/k_{01}-1/\lambda_1-1/\lambda_2+[(\alpha\omega-\lambda_2)/\lambda_1(\lambda_1-\lambda_2)]$$
$$\times\exp(-\lambda_1 t)-[(\alpha\omega-\lambda_1)/\lambda_2(\lambda_1-\lambda_2)]\exp(-\lambda_2 t) \qquad (5-15)$$

基本状态变化的动力学可以由物料平衡条件求得,后者在反应物固定再生时可写成

$$n_0(t)+n_1(t)+n_a(t)=rt \qquad (5-16)$$

在平衡固定提供反应物时,产物生成的动力学可由式(5－15)于 $\alpha=\alpha_p$ 时决定,此后,SCE 系数即可通过在式(5－1)中代入相应的表示式求得。由式(5－7)和式(5－15)可见,在固定再生时,物理量 η 取决于与自身相同的无向量系数,这和脉冲情况一样,和所期望的相同,并不取决于反应物总量再生的速率。

固定再生时,反应动力学的特点是确定反应物固定浓度的工况,确定的特征时间大小为 λ_2^{-1},而相应的固定浓度则可这样来确定,如将式(5－2)的右侧等于零

$$n_1^{(0)}=r/\omega;\quad n_1^{(0)}/n_0^{(0)}=k_{01}/[k_{10}+(1-\alpha)\omega] \qquad (5-17)$$

这时就可以确定等速率 r 时的工况了。

把固定再生时的反应分成几个阶段,这就会有与脉冲情况下不同的别的一些意义:物理量 λ_1 同样可以作为弛豫速率常数来解释,因为通过大小为 λ_1^{-1} 的时间,激发态中物种的份数,和强加的增强剂引起的物理量 α 相比迅速下降;物理量 λ_2 已经对过程的有效速率常数不再有作用,只是用来表征确定固定浓度工况的时间。SCE 系数在不同反应阶段中的行为可以用以下的规律性来描述。

在反应的起始阶段($\lambda_1 t\ll 1$)和在脉冲情况中一样,$\eta=\beta$。

在中间阶段中($\lambda_1^{-1}\ll t\ll\lambda_2^{-1}$),SCE 系数按规律

$$\eta=(2\beta+\tau)/(\tau+2) \qquad (5-18)$$

随时间增加而下降。

式(5－18)和相应的对脉冲再生的表示式(5－12)不同,仅在分母中出现了 2,这是由增强剂连续作用的全部效果决定的。在这一阶段中的增强作用,也是产物积累中弛豫阶段贡献的后果。SCE 系数下降至 $\eta=2$ 的时间约为 $\tau_2=2\beta$,即仅比类似时间内由脉冲增强时的转化增加到 2 倍。

在最后阶段中($\lambda_2 t\gg 1$),基本反应的固定工况已被确定,SCE 系数力求达到 1,即不管增强剂连续作用与否,它的存在已完全不再涉及产物的收率了。这一事实很容易解释:只要考虑一下在固定的反应工况中,产物的积累速率,和按能量状态分布与之无关的反应物总量再生速率相等的话,那么,在已达到的固定工况之下,

转化率正如由式(5－15)可以看到的那样,不论在增强的还是在自发的条件下都将和100%相差不大。

三、增强效率的数值评估

上述分析导致对实现SCE的特点和条件做出如下结论:

(1) SCE的效率和增强作用有怎样的特性——脉冲的还是固定的只有不大的关系。

(2) SCE的最大效率和所期望的,在反应的弛豫阶段才达到,这时,SCE的最大系数和增强反应产物的非平衡度β相一致。SCE的高效率唯一必须的和充分的条件为

$$\beta = \alpha\exp(\Delta E/RT) \gg 1 \tag{5－19}$$

具有明显的意义。

(3) 此后,一旦弛豫中止,增强就能在整个产物积累中反映出弛豫阶段的影响;同时,SCE的效率将随时间增长而下降,这一效果可用有效的SCE周期性——SCE系数下降到 $\eta=2$ 的时间来表征。通过弛豫时间 $\tau_2 \sim \beta$ 表示的并满足式(5－19)条件的有效SCE的周期性大大超过了弛豫时间。在时间 $\tau > \tau_2$ 时,甚至在高效增强剂的固定作用的情况下,SCE系数也力求成为1,也就是说,基本反应的产物积累对是否存在增强反应已不再"敏感"了。这些结论可以通过引入下面的数据得到说明。

α/%	$\Delta E/RT$	α_p	β	η_{max}	τ_2
10	6.9	10^{-3}	10^2	10^2	10^2
10	9.2	10^{-4}	10^3	10^3	10^3
10	11.5	10^{-5}	10^4	10^4	10^4
10	13.8	10^{-6}	10^5	10^5	10^5
10	16.1	10^{-7}	10^6	10^6	10^6
10	18.4	10^{-8}	10^7	10^7	10^7

这就是说,如果增强反应可以使10%反应物成为激发态,当反应在 $T=300$ K进行,同时,激发能约为35 kJ/mol时,最大的SCE系数 $\eta_{max}=10^5$,而有效的SCE周期约为 10^5 弛豫时间。如果在这一条件下,激发能增大到45 kJ/mol,那么,η_{max} 将提高到 10^7,而有效SCE周期将延长到 10^7 弛豫时间。

这样一来,在高效的非平衡再生器时,SCE可以达到相当的效率,并且和基本反应是否是非平衡无关,从而使再生既可以在能垒的上方,也可以在能垒的下方的激发态中实现。这一结论和文献[2]中做出的证明是矛盾的。文献[2]中论证的错误可解释如下:

第一,在文献[2]中,作为增强效率的量度可理解为并非至某一瞬时积累的产物,而是反应的有效速率常数 k。然而,物理量 k 本身并不能决定,甚至产物生成

的速率。为此,还应该知道反应物消耗的动力学,只有在反应物浓度随时间变化相同的情况下,产物的积累才能和物理量 k 相比较。这是由于把增强作用"强加给了"不同于自发的强制动力学[参见式(5-6)和式(5-14)]。所以,根据速率常数分析增强效率,一般地说是不合理的。这样,在文献[2]中,于固定再生时的反应最终阶段中曾经得到过 $k_1/k_0=1+\omega/k_{10}$,这里,k_0 和 k_1 表示再生时分别在基态和在激发态中的有效速率常数。由此,做出了有关 SCE 效率与关系式 ω/k_{10} 有关的结论。然而,在文献[2]中考查的情况下,产物积累的速率和反应物"再生"的速率相等,没有顾及生成反应物的能量状态如何。此外,在文献[2]中,由增强剂增加的反应物的浓度关系,正好和常数的关系成反比,看来也被忽略了,这就会导致在任何比例的 ω/k_{10} 时,对这个反应都没有增强作用。

第二,在文献[2]中,缺乏增强作用对起始和中间阶段作用的分析,尽管可以说,一些阶段都能制约 SCE 效果。

现在回过来看一下上面引入的计算数据:如果振动激发的弛豫时间为 10^{-5} s,那么,在 $\Delta E/RT=18.4$ 时,有效的化学能的增强时间将是 100s;如果在相同条件下,τ 约为 10^{-2} s,那么,同一个量 τ_2 将为 10^5 s;或者超过一个昼夜。

这一个计算具有一般意义,可以同时用于,例如,催化剂本身的活性中心的激活,这里,活性中心的再构时间很长——大大超过振动激发分子的寿命。不过因此,在多相催化中,τ_2 很大,同时,化学能的增强作用实际上到处都可以观察到,也就是说,根据这一原理,多相催化的动力学就和链锁反应有着相类似的特征了。

第二节　催化中的链反应机理和化学能的增强作用

链锁反应的特征性质,就是可以利用生成最终产物时放出的一部分能量,以加速过程本身的可能性。正是由于这个缘故,生成了超平衡浓度的中间活性产物[1]。在多相催化中,也可能生成各种各样的活性物种:从表面向气相逸出的自由原子或自由基;在二维吸附层中能导致链锁反应的准自由基以及激发分子等。然而,最为广泛的情况则是催化剂本身生成类似于气相中链反应活性物种的非平衡浓度的活性中心。现在就来看一下最简单的、对 A $\longrightarrow$ B 的双中心网络

$$A+Z\xrightarrow{k_1}A'+Z^*;\quad A+Z^*\xrightarrow{k_2}B+Z^*;\quad Z^*\underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}}Z$$

式中:Z——活性中心;

k_1——催化剂为反应物活化的速率常数;

k_2——催化作用的反应速率常数;

k_3——活性中心的减活速率常数;

k_{-3}——活性中心热激发的速率常数。

这些步骤中的第一步类似于链反应中的引发;第二步和链的增长相类似;第三

步则和链的线性断裂相当。如果 $k_1[A] \gg k_{-3}$,也就是说,当活性中心的热活化概率比化学反应的活化小的话,就存在着活化效应。

设 n 为物质 A 的浓度,那么,其消耗的动力学

$$dn/dt = -k_2 n[Z^*] \tag{5-20}$$

而活性中心数变化的动力学

$$d[Z^*]/dt = k_1 n[Z] - k_3[Z^*] \tag{5-21}$$

考虑到活性中心的总数是不变的,有

$$[Z] + [Z^*] = N_0 \tag{5-22}$$

消去[Z],即可得

$$d[Z^*]/dt = k_1 N_0 n - [Z^*](k_1 n + k_3) \tag{5-23}$$

式(5-23)描述了按$[Z^*]$确定的准稳定性,而确定准稳定性的特征时间为

$$\tau_1 \approx 1/(k_1 n + k_3) \tag{5-24}$$

准稳定浓度$[Z^*]_{Stat}$远远比平衡浓度$[Z^*]_{Equi}$大

$$[Z^*]_{Equi} = [Z]k_3/k_{-3}; \quad [Z^*]_{Stat} = k_1 N_0 n/(k_1 n + k_3) \gg [Z^*]_{Equi} \tag{5-25}$$

这里和以后称之为活性中心或中间物种的平衡浓度可理解为无催化剂时的热平衡浓度。

在准平衡条件下的反应速率

$$r_{Stat} = k_1 k_2 n^2 N_0/(k_1 n + k_3) \tag{5-26}$$

式(5-26)外观上类似于 Langmuir 动力学方程,尽管这里的速率常数的本质有所不同。

于 $k_1 N \ll k_3$ 时

$$r_{Stat} = (k_1 k_2/k_3) N_0 n^2 \tag{5-27}$$

而活化能

$$E = E_1 + E_2 - E_3 \tag{5-28}$$

和链线性断裂的简单(无分支的)链反应的动力学一样,在这个网络中,活化(第一步)乃是反应物通过表面时和催化无关所进行的过程。

显然,在催化中研究得更为广泛的,乃是在活性不同的活性中心上进行的以及在过程进行中能够观察到活化的过程的机理。现在考查一下在中心 Z 和 Z^* 上进行的催化反应的动力学特点:这里,Z^* 中心是在反应进行中产生的,在中心 Z^* 上反应进行得很快,而在中心 Z 上则较慢。反应式如下

$$A + Z \xrightarrow{(1-\alpha)k_1} B + Z; \quad A + Z \xrightarrow{\alpha k_1} B + Z^*; \quad A + Z^* \xrightarrow{k_2} B + Z; \quad Z^* \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Z$$

式中:α——活性中心在慢反应 $Z \longrightarrow Z^*$ 中的激发概率。

如果 $k_2 \gg k_1$,$\alpha k_1 n \gg k_3$,就有可能从慢的工况转移入快的,类似于上述推导式(5-20)~式(5-28)那样考查一下,就可以得到如下的动力学方程

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = k_1 N_0 n - k_2 n[Z^*] \tag{5-29}$$

$$\mathrm{d}[Z^*]/\mathrm{d}t = \alpha k_1 N_0 n - (\alpha k_1 n + k_3)[Z^*] \tag{5-30}$$

为了确定准稳定的特征时间,可得

$$t_1 \sim 1/(\alpha k_1 n + k_3) \tag{5-31}$$

而对活性中心的稳定浓度,可得

$$[Z^*]_{\mathrm{Stat}} = \alpha k_1 N_0 n/(\alpha k_1 n + k_3) \gg [Z^*]_{\mathrm{Equi}} \tag{5-32}$$

现在来研究几种极限情况:

如果 $k_2/k_1 \gg k_3/k_{-3}$,这时,激发的活性中心的起始浓度,实际上已足够排除慢反应,而在 $t \ll t_1$ 时,有

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = (-k_2 k_{-3}/k_3) N_0 n = -k_0 n \tag{5-33}$$

这时,在活性中心于催化反应的条件下迅速减活($\alpha k_1 n \ll k_3$)的情况下,可得

$$[Z^*]_{\mathrm{Stat}} = (\alpha k_1 n/k_3) N_0 \ll N_0 \tag{5-34}$$

和

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -(\alpha k_1 k_2 N_0/k_3) n^2 = -k_{\mathrm{Stat}} n^2 \tag{5-35}$$

在这样的情况下,反应级数发生了从一级变化到二级,同时,准单分子速率常数 $k_{\mathrm{Stat}} n > k_0$。在相反的情况下——慢的减活和快的活化,$\alpha k_1 n \gg k_3$,则有

$$[Z^{\cdot}]_{\mathrm{Stat}} \approx N_0 \tag{5-36}$$

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -k_2 N_0 n = -k_{\mathrm{Stat}} n \tag{5-37}$$

发生了从表征速率常数 k_0 转移成 k_{Stat} 的情况,同时,$k_{\mathrm{Stat}}/k_0 = k_3/k_{-3} \gg 1$。

现在来研究另一种情况,即 $k_2/k_1 \ll k_3/k_{-3}$,激发中心的起始反应不足以排除慢反应,这时,于 $t \ll t_1$ 时,有

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -k_1 N_0 n = -k_0 n \tag{5-38}$$

在极限情况下,如果 $\alpha k_1 n \ll k_3$,那么

$$[Z^{\cdot}]_{\mathrm{Stat}} = (\alpha k_1 n/k_3) N_0 \ll N_0 \tag{5-39}$$

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -k_1 N_0 n - (\alpha k_1 k_2/k_3) N_0 n^2 \tag{5-40}$$

由此可以得到混合的动力学级数:对速率常数为 $k_3 \gg k_1$ 的 n 为一级,这时,甚至在 $k_2 \gg k_1$ 时,激发中心的稳定浓度为了排除慢反应太小了;在 $\alpha k_2 n \gg k_3$ 和 $k_1 n \gg K_0$ 时,则是二级的。被研究的网络为利用催化步骤中的能量以加速整个催化过程提出了几种概率,同时假定,活性不大的中心[Z]有几种浓度。

现在再来考查一下另一个模型,即反应开始时仅在激发中心 $Z^{\cdot}$ 上进行,但在反应进行中还有激发另一个中心 Z^+ 的可能性,其概率为 α

$$A + Z^{\cdot} \xrightarrow{(1-\alpha)k_1} B + Z^{\cdot};\quad A + Z^{\cdot} \xrightarrow{\alpha k_1} B + 2Z^{\cdot};\quad Z^{\cdot} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Z\ (k_2 \gg k_{-2})$$

这一网络类似于链线性断裂的分支反应

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -k_1[Z^{\cdot}]n \tag{5-41}$$

$$\mathrm{d}[Z^{\cdot}]/\mathrm{d}t = \alpha k_1 n[Z^{\cdot}] - k_2[Z^{\cdot}] + k_{-2}[Z] = (\alpha k_1 n - k_2)[Z^{\cdot}] + k_{-2} N_0 \tag{5-42}$$

$$[Z]+[Z^{\cdot}]=N_0 \tag{5-43}$$

如果 $\alpha k_1 n > k_2$，则可能发生定时间

$$\tau=(\alpha k_1 n-k_2)^{-1} \tag{5-44}$$

的链点燃。

根据压力，$\alpha k_1 n = k_2$ 还存在低极限值，这和气相过程不同，上限值并非由二次熄灭所决定，而是受活性中心的数量($[Z^{\cdot}]_{Max}=N_0$)所限制。不过，如果活性中心不仅分布在表面上，而且催化剂的体相内也有，这样一来，这一极限值就可以大些。

经常提到(例如，文献[1])催化和链反应不同之处在于，在催化中，活性中心在反应一开始就有了，而在链反应中，活性中心要在反应被引发之后才形成。然而，在以上讨论的催化网络中，在反应之前，只存在低活性的中心 Z，而在催化过程中，形成了另一些可以进行催化反应的高活性的中心 $Z^{\cdot}$(无弛豫的，或者激发的中心)，在这样的情况下，催化和链反应之间的区别就变得不是那样的重要了。

在文献中，已有不少关于多相催化反应按链反应机理进行的假设。在不同的网络中，活性物种——链的传媒被写成表面自由基和原子、离子、激发物种以及催化剂表面上的活性中心等。然而，关于链反应机理证明的报道暂时还很少。

在文献[4]中，已经证明了 CO 在负载型催化剂 V_2O_5/SiO_2 上氧化时，是按下列网络进行反应

$$2V^{5+}+O^{2-}+CO \longrightarrow CO_2+2V^{4+} \tag{a}$$

$$V^{4+}+O_2 \longrightarrow V^{5+}+O_2^{-} \tag{b}$$

$$V^{5+}+O_2^{-}+V^{4+} \longrightarrow 2V^{5+}O^{-} \tag{c}$$

$$V^{5+}O^{-}+CO \longrightarrow CO_2+V^{4+} \tag{d}$$

$$V^{4+}O^{-}+V^{4+} \longrightarrow O^{2-}+2V^{5+} \tag{e}$$

步骤(a)类似于链的引发，它会导致生成活性中心 V^{4+}；步骤(b)～步骤(d)表示链的增长，中心 V^{4+} 以及氧的自由基 O_2^{-} 和 O^{-}(或者，$V^{5+}O_2^{-}$ 和 $V^{5+}O^{-}$)起着活性中间物种的作用；在步骤(e)中，链的断裂起着使原来表面再生的作用，吸附氧自由基的稳定浓度实际上远高于平衡浓度，CO 的氧化是和催化剂表面的还原反应同时进行的。链的长度等于步骤(d)和(e)二者速率之比，由几百个链所组成。

在上述例子中，催化剂是很稀的，即在 SiO_2 上约有 1% V_2O_5，这就发生了在实现链反应时有关电子或氧在活性中心之间扩散的问题。

Roginskii[5] 早在 20 世纪 30 年代，就对 CO 在 MnO_2 上的氧化反应，提出过链反应机理

$$MnO_2+CO \longrightarrow MnO_2(CO) \tag{a'}$$

$$MnO_2(CO) \longrightarrow MnO_2+CO \tag{b'}$$

$$MnO_2(CO)+O_2 \longrightarrow MnO_2(O)+CO_2 \tag{c'}$$

$$MnO_2(O)+CO \longrightarrow MnO_2+CO_2 \tag{d'}$$

$$MnO_2(O) \longrightarrow MnO+O_2 \tag{e'}$$

$$MnO + 1/2O_2 \longrightarrow MnO_2 \quad (f')$$

根据这一机理，出现了活性表面复合物(a′)，按其物理意义接近于链。如果含有活性氧的催化剂中心，被看作引发中心的话，那么，对只含少数活性中心的样品 MnO_2 来说，这是可能的。但是，对高活性的催化剂就不可能了。反应(a′)、(e′)和(f′)，在这里属于不需要产生链的简单氧化-还原机理，要指出的是，在那个时候还不可能注意到在催化条件下存在活性中心的问题。

以后在 Krylov 等的工作中[6]，还研究了烯烃在 MoO_3 上的异构化($R_{(1)}H \longrightarrow R_{(2)}H$)他们在反应中研究了催化剂的 ESR 波谱，得出了有关按氧化-还原机理生成活性中心的结论

$$Mo_s^{6+}O_s + R_{(1)} \longrightarrow [Mo_s^{5+}O_s]R_{(1)} \quad (1)$$

$$[Mo_s^{5+}O_s]R_{(1)} + Mo_v^{6+}O_v \longrightarrow [Mo_s^{6+}O]R_{(1)} + Mo_v^{5+}O_v + H^+ \quad (2)$$

式中：s——表面；

v——催化剂体相。

表面的还原反应

$$[Mo_s^{6+}O]R_{(1)} \longrightarrow Mo_s^{6+}\square_s R_{(1)}O \quad (3)$$

会导致生成氧空位$\square_s$，后者慢慢扩散入体相，并在 Mo^{5+} 处稳定下来。这一过程相当于氧向表面的扩散移动

$$Mo_s^{6+}\square_s R_{(1)}O + Mo_v^{5+}O_v \longrightarrow Mo_s^{6+}O_s + Mo_v^{5+}\square_v + R_{(1)}O \quad (4)$$

烯烃的直接异构化，即步骤(5)和步骤(6)显然是按酸(Lewis 型)反应机理，在存在着空位$\square_s$ 的中心 $Mo_s^{6+}\square_s$ 上进行的

$$Mo_s^{6+}\square_s R_{(1)}O + R_{(1)}H \longrightarrow Mo_s^{6+}\begin{cases} R_{(1)}H \\ R_{(1)}O \end{cases} \quad (5)$$

$$Mo_s^{6+}\begin{cases} R_{(1)}H \\ R_{(1)}O \end{cases} \longrightarrow Mo_s^{6+}\begin{cases} R_{(2)}H \\ R_{(1)}O \end{cases} \longrightarrow Mo_s^{6+}\square_s R_{(1)}O + R_{(2)}H \quad (6)$$

步骤(5)和步骤(6)还同时生成链本身，而步骤(1)～步骤(3)则形成原始的活性中心或者引发链(催化)反应。活化作用乃是在向表面通入反应物时进行的与催化无关的过程。反应的中止(链的断裂)则通过充满空位的步骤(6)来完成。

在一个行动：烯烃的氧化($R_{(1)}H \longrightarrow R_{(1)}O$)和表面的还原($Mo^{6+} \longrightarrow Mo^{5+}$)进行中，要同时发生几百次催化异构的反应，在这样的情况下进行的过程是不稳定的。为了实现稳定的过程，就必须在烯烃中添加少量的氧。

已在许多有关聚合的反应中观察到了表面链，最详细的研究是 Fisher-Tropsch(FT)合成中在铁和钴催化剂上合成烃类的例子[7～10]。Rozovoskii 的工作也可作为同类反应的例子[10]，他们研究了另一种与催化和链反应十分接近的现象，那

就是动力学的共轭现象。他们指出,在催化条件下,铁催化剂的稳定组成和平衡条件下的迥然不同,而且这种偏离取决于催化反应的进程。

链反应机理同样已在描述分子筛由甲醇合成烃类(Mobil 法[11])时所采用。在涉及该过程的一个工作中[12],提出了分支链反应机理,这里,作为分支步骤,提出了烃的裂解机理

$$C_mH_{2m}+nCH_3OH \longrightarrow C_{m+n}H_{2m+2n}+nH_2O \longrightarrow C_mH_{2m}+C_nH_{2n}$$

然而,这样的机理还没有直接的证据。

用分支链反应机理解释氧化反应也已在工作中提出[13,14],根据这些文献作者的意见,提高反应速率将会使被弱吸附状态的反应物所占有的吸附中心增多,同时,又将提高反应速率。这就是说,反应可以自活化催化剂,成弱键合状态的反应物的表面浓度实际上高于平衡时的(即高于无催化剂作用时表面上的浓度)。

在 Barelko 等的工作中[6,15,16],于研究 NH_3 在铂上氧化时,观察到了非稳定现象,反应速率在达到一定温度或浓度时会跳跃式地增大,他们把这种现象称之为"自灭现象"、或者"记忆效应"。为了说明这一现象,提出了反应按分支,链反应进行。他们假设:在催化剂的一种活性中心上进行的反应行动中,还接续形成至少一种活性中心,作为这种中心,提出了那是和晶格本身处于平衡的以二维准气体的形式存在的金属本身的吸附原子,如果表面反应接续增大了这种铂原子并使之超过平衡浓度,那就会引起催化剂在催化条件下的再构作用。为了证明这一点,他们还引入了经 Roginskii 等详细研究过的催化腐蚀的概念和数据[17]。

在催化中利用链反应机理的间接理由,还可以提出多相-均相催化现象。这里,活性物种通常是指从表面脱附入体相并进入链反应体相的自由基。但这种提法与广泛的意见相反,在催化中,通常认为活性中心是在反应时期内,而不是在反应之前就形成的。因而,自然就可以获得催化作用的形式动力学方程,而且在许多情况下,又会令人想起链反应的规律,已引入的某些网络已为实验所证明。虽然在催化反应的形式动力学中,表征链反应的规律性并未显示出来,但这可以,例如从催化条件下,活性中心的生成以及减活速率都相当的大反映出来。

无论在链反应中,还是在催化时,在一定的速率关系下,各步骤可以产生中间物种的非平衡浓度,并建立起动力学上的共轭性。在这种情况下,热力学上的困难步骤就会变得容易、有可能进行。已经观察到个别步骤平衡的表观移动,这将在本书第十章中详细讨论这些问题[18]。

链反应机理可能性的考验,可以在接近平衡处研究催化反应正向的和反向的速率。在通常的(非链的)化学反应中,平衡常数 $K=k_{+1}/k_{-1}$,这里,k_{+1} 和 k_{-1} 分别代表符合精细平衡原理的正向和反向的反应速率常数。对链反应来说(甚至对稳定条件下的非分支链反应),却并非如此,正向和反向速率常数之比并不等于平衡常数。例如,可以举出按链反应机理、通过生成中间物种 R 和 R′进行的可逆反应 $A \rightleftharpoons B+C$ 为例,它的正向反应是一级的,而反向反应是二级的。对正向反

应，可以写成

$$2A \xrightarrow{k_1} 2R; \quad A+R \xrightarrow{k_2} B+R'; \quad R' \xrightarrow{k_3} R+C; \quad 2R \xrightarrow{k_4} R+R$$

这里，第一步为引发；第二步和第三步为链的增长；第四步为链的断裂。

正向反应的速率为

$$-d[A]/dt = k_3(k_1/k_4)^{1/2}[A] \tag{5-45}$$

反应在反向时

$$2C \xrightarrow{k'_1} R'+R''; \quad R'+B \xrightarrow{k_{-2}} R+A; \quad C+R \xrightarrow{k_{-3}} R'; \quad 2R \xrightarrow{k_4} RR$$

反向反应的速率为

$$-d[B]/dt = k_{-2}(k'_1 k_4)^{1/2}[B][C] \tag{5-46}$$

比值$(k_3/k_{-2})(k_1/k'_1)^{1/2}$并不等于平衡常数 K。

在本书第二章中介绍的有关乙烯可能按链反应机理进行催化加氢。可以假设，反应开始时，乙烯先在表面上歧化

$$2C_2H_4 + 2Z \longrightarrow C_2H_5—Z + C_2H_3—Z$$

而后在链的增长中生成反应产物(参见本书第二章)。在反向反应中，乙烷脱氢最可能的引发步骤如下

$$C_2H_6 + 2Z \longrightarrow 2\,Z—CH_3; \quad CH_3—Z + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5—Z$$

在这样的情况下，链的增长步骤在方向上和正向反应中的链增长步骤相矛盾

$$C_2H_5—Z \longrightarrow C_2H_4 + H—Z; \quad H—Z + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5—Z$$

而链的引发和断裂步骤又完全不同，所以，$K \neq k_{+1}/k_{-1}$。

这样，就会产生这样的问题：如果 $K = k_{+1}/k_{-1}$，是否就可以认为，不存在链反应机理呢？例如，对在金属上进行的基元反应：$O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M$，这一比例已在速率变化达40倍的范围内经过检查并确认是正确的[20]。显然，这是很广泛的情况，即在催化条件下，特别是在具有多相的特点中，引发的速率(生成活性中心的速率)很大，而链断裂的速率(活性中心分解)很小，当接近稳定时，可以不考虑引发速率。催化剂活性结构的弛豫时期(催化剂的减活、“链断裂”)很长，同时，催化剂处于非平衡和准稳定状态(对反应而言)。自然，在这样的情况下，对催化反应来说，平衡常数和速率常数之间的比值将是可以遵守的。

在这一章结束时，列举一下可以表征链反应的和在催化反应中经常能观察到的特点，那就是：①活性中心的生成和毁灭(活性中心在表面上的覆盖和挣脱)交替地进行；②产生能够克服无用步骤吸热性的中间物种的超平衡浓度；③反应开始后经过若干时期，速率可以达到最大。

参 考 文 献

[1] Semenov N N. Chemical Kinetics and Chain Reactions. Moscow: Nauk, 1966, 125; 214 (in Russian)

[2] Zhdanov V P. Dokl AN USSR, 1980, 254(2): 392～395 (in Russian)

[3] Shub B R. Heterogeneous Energy Relaxation of Molecules and Non-equilibrium Processes on Solid Surfces: Doctoral Dissertation of Chemical Sciences, Moscow: 1983, Institute of Chemical Physics AN USSR. (in Russian)

[4] Kon' M J, Shvec V A, Kazanskii V B. Dokl AN USSR, 1972, 203(3):624～627 (in Russian)

[5] Roginskii S Z. Problems in Kinetics and Catalysis. 1940, 4: 123～148, Moscow: Gostechteoremizdat (in Russian)

[6] Problems in Kinetics and Catalysis. 1978, 17: 149;182. Moscow: Nauk (in Russian)

[7] Rozovskii A Ja. Dokl AN USSR, 1963, 151(5):1390～1393; Kinet Katal, 1964, 5(3): 609～613 (in Russian)

[8] Golovina O A, Roginskii S Z, Sacharov M M et al. Problems in Kinetics and Catalysis. 1957, 9, 76～83 Moscow: Nauk (in Russian)

[9] Bell A T. Catal Rev, 1981, 23(1～2): 203～230

[10] Rozovskii A Ja. Kinet Katal, 1967, 8(6): 1143～1150 (in Russian)

[11] Mole T, Bett G, Seddon D. J Catal, 1983, 84(2): 43～52

[12] Nijs H H, Jacobs P A. ibid, 1980, 66(2):401～414

[13] Jablonnskii G S, Byskov V I, Akramov T A. Kinetics-Ⅱ, 1975, 3, 43 Novosibirsk; Institute of Catalysis CO. AN USSR (in Russian)

[14] Bensch H, Fiegnett P, Nicke E. Chem Eng Techn, 1972, 44(1):383～384

[15] BarelkoV V, Vollodin Ju E. Kinet Katal, 1976, 17(3): 683～690 (in Russian)

[16] Vorodin Ju E, Barelko V V, Chal'zov V P I. Dokl AN USSR, 1975, 221(5):1114～1117 (in Russian)

[17] Shechmer A B, Tret'jakov I I. Heterogeneous Catalysis in Chemical Industry. Moscow: Goschimzdat, 1955, 349～374 (in Russian)

[18] 吴越, 杨向光. 化学通报, 2001, 64:W116

[19] Krupka R P, Kaplan H. Laidle Trans Farad Soc, 1966, 62(10):2754

[20] Boudart M. Ind Eng Chem Foundamentals, 1986, 25(1): 70～92

第六章　激发分子的多相减活

现在已有许多研究工作者研究过振动激发分子的减活和方法，而且已在不同表面上获得了调节系数。一开始，在不同工作中有把激发分子转化成正常状态时叫做“减活”、“湮没”或“弛豫”，本章采用“减活”这个名词，是因为它能更正确地反映这个过程的物理本质。

第一节　振动激发分子的多相减活

一、研究方法

研究振动激发分子多相减活的第一个实验，早在1954年就完成了。Shafer和Kleingenberg[1]是在振动-平动完全平衡的条件下，根据作者下列的假定推出来的，即某些多相催化反应，如解离应由吸附质和固体表面的振动能量交换所控制。作者认为，乙烷的分解速率常数和其振动能量的调节系数之间的顺变关系取决于表面的组成。为了计算振动能量的调节系数，假定平动和转动能量的调节系数等于1，在这种情况下，甚至在决定Knudsen调节系数ε有不大误差时，在决定振动能量的调节系数时也可以出现相当大的误差。

研究振动激发分子多相减活最难解决的问题，是需要建立低压气体激光以及还必须考虑振动能量由体相向器壁输出的问题。这样，激光技术的发展才有可能广泛应用于多相减活的研究，才能应用产生和调节振动激发分子的直接方法。

根据直到今天还在使用的研究方法可以分成两类：①以研究吸附分子发光衰减动力学为基础的直接脉冲方法；②通过测定气体在IR光辐照下散热量的变化、压力的变化以及受激范围的移动等获得有关调节系数信息的间接方法。

1962年，Millikan提出了脉冲法研究偶极辐照分子的减活过程[2]。方法的概念如下：被研究的气体处于被研究材料组成的透明比色皿中，经受振动激发分子产生的强烈的脉冲辐照。作为辐射源、利用了佳度可调的大功率激光。在停止辐照之后，再测定激发分子的荧光发光动力学，通常这种关系可用指数方程表示

$$I = I_0 \exp(-\beta t) \qquad (6-1)$$

式中：β——激发分子的有效减活速率常数。

它的一般式包含三个过程：①气体中碰撞时的减活，或者分子内的无辐射减活（在这种状况下，减活速率应和气体的压力和温度有关）；②与表面扩散速率有关的多相减活，也就是说和气体压力、温度以及比色皿几何尺寸有关的多相减活；③瞬间辐照减活。

因此，有效减活速率常数β在一般情况下是三个速率常数之和

$$\beta = k + \delta + \pi \tag{6-2}$$

式中：k——与压力成线性关系的均相减活速率常数；

π——辐照减活的速率常数；

δ——多相减活速率常数。

这里考虑了具有下列形式的扩散作用

$$\delta = \frac{k_{\mathrm{dif}}\, k_{\mathrm{kin}}}{k_{\mathrm{dif}} + k_{\mathrm{kin}}} \tag{6-3}$$

在图6-1中，给出了振动激发分子CO_2的不同减活速率常数和压力的关系。可见，在高压下，π实际上并不改变；在低压下它是增大的，而且进入了Enistein的瞬间辐照的系数范围。在有效速率常数β中，高压下基本的贡献属于均相减活，而在低压下才属于辐照和多相过程。应该注意到，对确定的常数δ来说，压力必须低到10^{-1} Pa，这本身同样需要利用积累记录信号的技术。

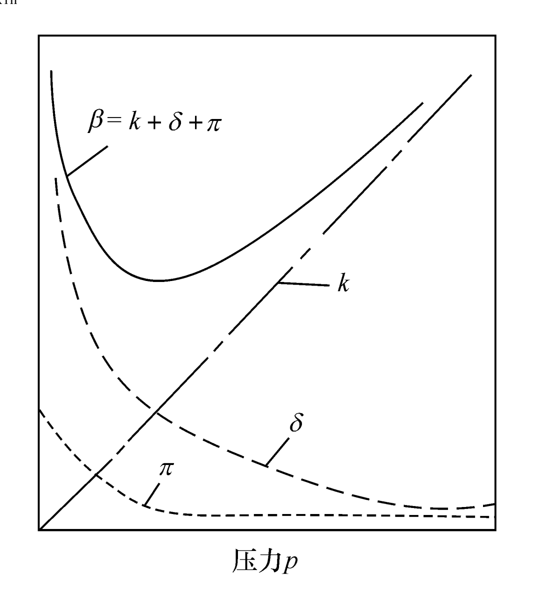


图6-1　振动激发分子CO_2和N_2O的减活速率常数和压力的关系

调节系数(表6-1)与表面稍有关系，这就支持了由Knudsen推导出的假定的正确性。按照该假定，减活是在完全为吸附分子覆盖的表面上进行的。下面利用该假定来讨论，文献[4]中根据振动激发分子CO_2在许多表面：石英、黄铜、聚四氟乙烯等上所获得的结果。因为所有实验都是在室温下进行的，因此，所有被研究的表面，都将为一层吸附分子CO_2所覆盖，而减活则是通过吸附和气相中振动激发分子之间的共振交换进行。

表6-1　通过脉冲方法获得的振动激发分子的调节系数ε[3]

分子	表面	T/K	ε	分子	表面	T/K	ε
CO_2	Pyrex	300	0.4	N_2O	Pyrex	300	0.29
	Pyrex	300	0.22		石英	300	−0.33
	黄铜	300	0.22			1000	−0.05
	聚四氟乙烯	300	0.22		Pyrex	300	0.45
	石英	300	−0.45		Pyrex	300	0.2
		1000	−0.05				

文献[5]的结果也证明了激发分子可因和吸附物种覆盖的表面碰撞而减活。在该工作中，研究了CO_2和N_2O在石英表面上的调节系数和温度的关系(图

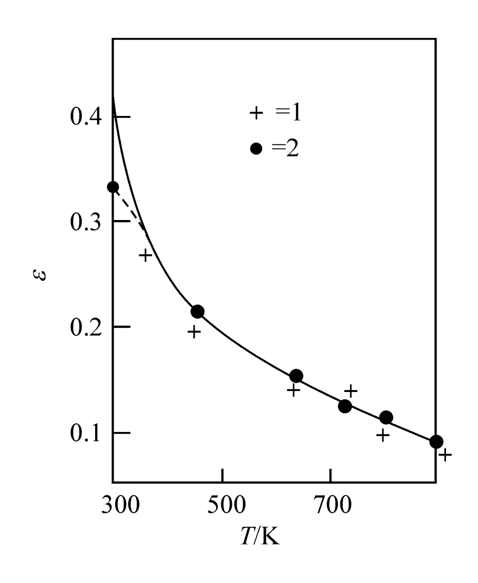


图 6－2　CO_2(1)和 N_2O(2)在石英表面上调节系数和温度的关系

6－2)。结果指出,随着温度自 300 K 上升至 500 K,调节系数迅速下降,这可能和吸附分子的脱附有关。进一步增高温度,则导致基本上取决于固体本质的调节系数的明显下降,给出的外推值和文献[6]根据 CO_2 在石英表面上的吸附结果相一致。结果表明,在 500 K,CO_2 实际上已完全从表面上脱附。

在 Shafer 及其同事们的工作中[1,7～9],他们利用间接方法,即通过测定从不同温度的细金属丝,向由相同材料制成与金属线有多处接触的带的热量消耗。作者利用热调节系数方程并假定 $\varepsilon_t=\varepsilon_r$,即平动能的调节系数和转动能的调节系数相等,或者 $\varepsilon_r=k\varepsilon_t$ 或 $\varepsilon_r=1$,计算了 CS_2、CO_2 和 N_2O 在铂上于温度范围 273～373 K 内的振动能的调节系数。在相同的温度范围内,还研究了振动激发分子 N_2O 在 Pd 和 Ag 上的减活。在所有状况中,调节系数是随温度上升而下降的。对一些更复杂的分子,如乙烷、甲烷以及氟利昂也获得了同样的结果。

在由 Villermaux 提出的方法中[6],测定了氢随添加通过大功率汞灯照射的汞时的压力变化。在辐照时发生了处于 63P 状态下的电子激发原子,后者与氢分子碰撞时会导致后者的解离。氢原子在气相中的再结合就能形成振动激发分子。显然,由体相导出能的速率,应该和激发分子在反应器器壁上的减活有关。在切断汞灯之后,测定反应器中的压力降动力学,就可能计算出振动激发分子氢的调节系数,后者在石英的状况下,于室温时 $\varepsilon=5\times10^{-4}$。

在文献[10]中,调节系数也是根据压力的变化测定的。如果位于比色皿中的气体处于 IR 辐照之下,那么,它的压力就会提高。新的稳定的压力和从气相向器壁转移能量的速率有关。由这些数据可以算出调节系数。因此,曾经确定了 CO_2、N_2O 和 CH_4 在 NaCl 表面上的振动调节系数。

在 Fedotov、Salkisov 以及 Vedeneev[11] 等的工作中,确定了振动激发分子氘和氢在钼玻璃表面上的调节系数。根据作者们的意见,表面是覆盖了吸附分子 DF 层的。该法以测定燃烧混合物氟和氢或氘的上限值为依据。因为过程是强烈放热的,在反应进行中,将生成振动激发分子 HF^* 或 DF^*,后者将把自已的能量转移给氢或氘。在和氟相互作用时,振动激发的氢又会引发新的链,在达到燃烧上限的很低的压力下,对振动激发分子氢的多相减活将有明显的影响,因此,根据达到的程度,就可以来确定振动能的调节系数。对氢于 300 K,而对氘,则于温度77～275 K 范围内进行了实验,随着温度的升高,调节系数是增大的。作者对这一效应作了说明,认为是由于氢和吸附氟化氢之间的能量发生了共振交换。

振动激发分子多相减活的许多工作[12～19]是借助射流法完成的。在这种情况

下,研究了振动激发分子的浓度和反应器表面或者其上担载的被研究材料的接触时间的关系。为了获得调节系数,还必须对射流法的过程作数学分析。这种分析最早是在 Burisian 和 Sorokin[20] 以及 Nalbandjan 和 Voevodskii[21] 等的工作中进行的。已经指出,反应中活性物种减活的动力学方程为

$$dn/dt = W_0 - kn + D\Delta n \tag{6-4}$$

与此等同的方程为

$$dn/dt = W_0 - kn + k_{brok}\bar{n} \tag{6-5}$$

式中:n——活性物种的局域浓度;

W_0——活性物种的生长速率;

k——均相过程的速率常数;

k_{brok}——链在表面上断裂时的有效速率常数;

D——扩散系数;

Δ——Laplace 算子;

$\bar{n}$——活性物种体相浓度的平均值。

如果过程的速率受表面上过程的控制而活性物种又没有达到表面,则动力学区域内的常数 k_{brok} 将等于

$$k_{brok} = \varepsilon\bar{v}/d \tag{6-6}$$

式中:ε——活性物种碰撞表面的减活概率;

$\bar{v}$——分子的平均热速率;

d——反应器的半径。

在没有考虑轴向扩散和气体黏度的情况下,式(6-4)和式(6-5)对射流条件是有效的。但当 $t = x/U_{av}$ 时(其中,x 表示沿反应器轴向的坐标 U_{av} 表示沿流体速率截面的平均值)。当 ε 很大时,还必须考虑沿截面的扩散以及流体速率的断面。这都已在文献[22,23]中做过研究。

研究激发分子多相减活的射流设备需要包括以下一些单元:激发分子源;可以任何方式改变气体和被研究表面接触时间的反应器以及可以调整激发分子浓度的比色皿。

无论是作为振动还是电子激发分子的源,一般都利用可以成为激发物种最强源的放电。可惜的是,放电是一种无选择性的源,在不同的情况下,需要利用一种标准以排除那些对实验不感兴趣的活性物种。此外,反应器器壁需用放电产物处理;否则,常常会导致实验结果随时间而变[19]。利用热源[19]虽不能导致这类性质的困难,但却只能给出低的激发粒子的浓度,而且还需要特殊的使气体“淬火”的设备,即为了平动自由度的热能化。

记录振动激发分子的方法,可以根据被研究物种的结构来选择。对非极性分子可以利用组合散射光谱的方法,特别是记录振动激发的氮[19]。振动激发的氢可以根据真空紫外吸收来记录[17]。对非极性分子的记录,也常常应用光学滴定的方

法[12,23,24]。这是根据在被研究的物种内,加入小量与之有共振频率的滴定物种后,记录其发光的一种方法。例如,为了记录振动激发的氘和氮可以利用滴定气体 CO_2 或 N_2O

$$D_2^*(N_2^*)+CO_2 \longrightarrow D_2(N_2)+CO_2^* \longrightarrow CO_2+h\nu$$

在比色皿中进行的过程中,对氮和滴定气体 CO_2 混合物的分析已由 Legay[14] 解决。他指出滴定气体发光的强度和振动激发的氮的浓度成正比。这一原理是建立在测定含少量减活慢、但又可以为迅速弛豫物种储存能量的共振分子的气体中迅速减活分子的调节系数基础之上的[5]。借助这个方法已经成功地测定了一系列,甚至接近于 1 的调节系数(表 6－2)。应该注意到利用分子束技术可以研究振动激发分子的多相减活[25](可参阅本书第三、四章),但仅限于调节系数至少大于 0.1 的有很大的值。目前,在小的 ε 值时,研究分子的减活只有唯一的一种方法,那就是射流法。该方法的缺点,显然首先是和不能严格控制被研究表面的质量和物种有关。例如,实际上当压力范围为 50～500 Pa 用射流法时,即使基本气体中只含 10^{-6} 的杂质,只需 1 min,表面就可以为各种污染物完全覆盖。

表 6－2　由射流法获得的振动激发分子的调节系数

物　质	表　面	T/K	ε	文　献
N_2	Pyrex	350	4.5×10^{-4}	[13]
			4.6×10^{-4}	[14]
		300	6×10^{-4}	[19]
	钼玻璃	262～603	$(1\sim3)\times10^{-3}$	[18]
	石英	300	7×10^{-4}	[19]
			1.8×10^{-4}	[19]
		300～700	$(2.3\sim3.1)\times10^{-3}$	[5]
	不锈钢(304 号)	300	1.2×10^{-3}	[19]
	不锈钢(321 号)	300	1.0×10^{-3}	[19]
	普通钢(4130 号)	300	2.6×10^{-3}	[19]
	铝合金(5052 号)	300	1.8×10^{-3}	[19]
	铝合金(6061 号)	300	1.3×10^{-3}	[19]
	聚四氟乙烯	300	6.0×10^{-4}	[19]
		300	4.5×10^{-4}	[23]
	铜	300	1.1×10^{-3}	[19]
	银	295	1.4×10^{-3}	[23]
	氧化铝	300	1.4×10^{-2}	[19]
	硼酸	300～700	$3\times10^{-3}\sim5\times10^{-4}$	[5]
CO	Pyrex	300	1.86×10^{-2}	[14]

续表

物质	表面	T/K	ε	文献
CO_2	Pyllex	300	0.18	[14]
	钼玻璃	300～500	0.45～0.18	[5]
N_2O	Pyrex	300	0.14	[14]
	钼玻璃	300～530	0.03～0.01	[15]
HF	玻璃	300	9×10^{-3}	[15]
$OH^-(\upsilon=9)$	硼酸	300	1	[16]
H_2	Pyrex	300	1×10^{-4}	[17]
	聚四氟乙烯	300	0	[17]
D_2	石英	300	9.5×10^{-5}	[24]
	聚四氟乙烯	300	0	[24]
	NaCl	293～403	$(6.3\sim4.5)\times10^{-4}$	[26]

二、金属表面上的减活

已经研究过氮在银上、氘和氮在铜和钨上的减活[23,27]。材料是以下列意见为依据选择的：氮不能化学吸附在银和铜上，但是能在钨上解离吸附；氘也不能在铜上化学吸附，但能在钨上化学吸附解离。除此之外，还研究了振动激发分子在金属上的减活，实际上这类研究是最早的。

1. 银表面上的减活

反应器是由直径 1.1 cm，长度 21～49 cm 不同的六根玻璃管所组成。这可以在改变流体速率的情况下改变接触时间和得到动力学关系式。“活性”的氮借助单向阀连续地送入每根玻璃管中，反应器管壁可借助“银镜”反应涂上一层银，而氮则可由反应器送入光学比色皿中。这里，每根反应管中的“活性”氮，经过冷冻再根据信号的相对强度，可以决定动力学级数和振动激发分子的有效减活速率常数。在放电器和反应器之间，充满了由 TiO_2 组成的填充物，后者如文献[23]指出的那样，可以大大降低氮原子和亚稳态分子的浓度，使有可能从观察到的均相减活的氮分子排除原子。在 Morgan 和 Schiff[13] 的工作中，测定了振动激发氮分子与非激发分子碰撞的减活概率，该值为 10^{-10}，由于这个值很小，可以认为在该实验的条件下，减活主要只发生在反应器表面。

调节系数在压力 500 Pa 和温度 295 K 条件下测定，发现减活按一级反应进行，这时，有效速率常数为

$$k_{eff}=-\frac{\bar{u}}{l_i-l_j}\ln\frac{I_i}{I_j}\qquad(6-7)$$

式中：$\bar{u}$——按流体速率截面的平均值；

l_i——反应器第 i 个通道的长度；

I_i——经过第 i 个通道的“活性”氮冷冻后的发光强度。

获得的减活有效速率常数值：$k_{eff}=(160\pm20)\,s^{-1}$，接近于扩散过程的速率常数值：$k_{dif}=230\ s^{-1}$ 因此，为了确定振动能的调节系数，还必须考虑扩散和流体速率的黏度的断面。活性物种在筒形反应器器壁上减活的理论，已在文献[22,23]中进行过研究。这里，作者同时考虑了径向和轴向的扩散以及速率的黏度断面。考虑到这些工作并利用测得的值 k_{eff}，确定了氮分子在银上振动能的调节系数 $\varepsilon=(1.4\pm0.4)\times10^{-2}$，对过程的机理作了一些假定之后，由获得的调节系数值即可估计出在表面上振动激发的寿命 τ_a，最可能的用来描述物理吸附分子减活的宏观动力学机理，如氮在银上那样，乃是在文献[5,13,14]中提出的吸附机理，可描述如下

$$N_2^* + Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2^*Z;\quad N_2^*Z \xrightarrow{k_2} N_2Z;\quad N_2Z \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} N_2 + Z$$

式中：N_2^*——振动激发的氮分子；

Z——吸附中心。

假定吸附的振动激发氮的浓度是准恒定的，同时考虑到调节系数为和壁面分子碰撞时的减活数，与这些分子与表面碰撞数的比，可得

$$\varepsilon=-\frac{V}{S}\frac{d[N_2^*]/dt}{[N_2^*]\bar{v}/4}=\frac{4k_1k_2(1-\theta)N_0}{(k_2+k_1)\bar{v}} \tag{6-8}$$

式中：$\bar{v}$——分子的平均热速率；

V/S——体积和表面的比；

θ——表面覆盖度；

N_0——吸附中心数；

$[N_2^*]$——气相中激发氮分子的数目。

如果减活速率大大超过脱附速率，即 $k_2\gg k_1$，那么

$$\varepsilon=4k_1(1-\theta)N_0/\bar{v} \tag{6-9}$$

同时，调节系数就将和黏着系数相等。

双原子均核分子的黏着系数通常超过振动能的调节系数值。因此，更可能的假定是，速率控制步骤是振动量子转移于固体，即

$$k_2\ll k_1 \quad 和 \quad \varepsilon=\frac{4k_1k_2}{k_{-1}\bar{v}}(1-\theta)\sigma_0 \tag{6-10}$$

认为表面覆盖度 θ 服从于 Langmuir 等温线，对吸附平衡常数可记成

$$K=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{\theta}{(1-\theta)[N_2]} \tag{6-11}$$

这时

$$\varepsilon=4k_2\theta\sigma_0/\bar{v}[N_2] \tag{6-12}$$

表面覆盖度可以利用 $N_0 = n\tau$ 的 de Boer 方程估算[28]，其中 N_0 表示在表面上吸附的分子数；n 表示在单位时间内与表面碰撞的分子数；τ 表示位于表面上的分子的特征时间，可用 Frenkel 公式

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/RT)$$

计算。其中 Q 为吸附热。

这时，对调节系数可得

$$\varepsilon = k\tau_0 \exp(Q/RT) \tag{6-13}$$

在表面上，振动激发分子的寿命 $\tau_x = 1/k_2$，现在利用测得的调节系数 ε 以及在文献[29]中求得的氮在银上的吸附热等于 13 kJ/mol，就可以估算出寿命 $\tau_x = 10^{-8}$ s。在文献[12]中，也有同样的估算，在那里，得到的是吸附在钼玻璃上的振动激发氮的减活时间 $\tau_x = 10^{-8}$ s。这个时间和计算所得的局域振动的双声子分解的时间值非常接近[12]。

因此，激发分子（不管激发的方式）减活过程的动力学研究，可以用来估算吸附物种的激发寿命，无需利用特殊的激光方法，但可惜的是，所得结果在很大程度上取决于所用动力学模型的正确性。

2. 钨和铜表面上的减活

振动激发分子 D_2 和 N_2 在钨及铜上的减活也曾有人做过研究[27]。测定的结果相应于一级方程（图 6－3），并指出，振动激发 N_2 分子在铜表面上的有效速率常数和压力只有很弱的关系（在测定误差范围内）。在压力 60 Pa 时，有效速率常数为 $k_{eff} = (26 \pm 3)\mathrm{s}^{-1}$，由式（6－8）求得的调节系数为 $(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-3}$。如果忽略扩散，而根据式（6－9）确定调节系数，那么得到的值为 $(3.9 \pm 0.5) \times 10^{-3}$。在更低的压力下进行的实验中，由于扩散系数的增大，减活实际上是在动力学范围内进行的，因此，确定调节系数时可利用于 150 Pa 时获得的数据并应用式（6－9），得到的值 $\varepsilon = (4.7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$。压力接近于 360 Pa，并考虑了扩散时的值。

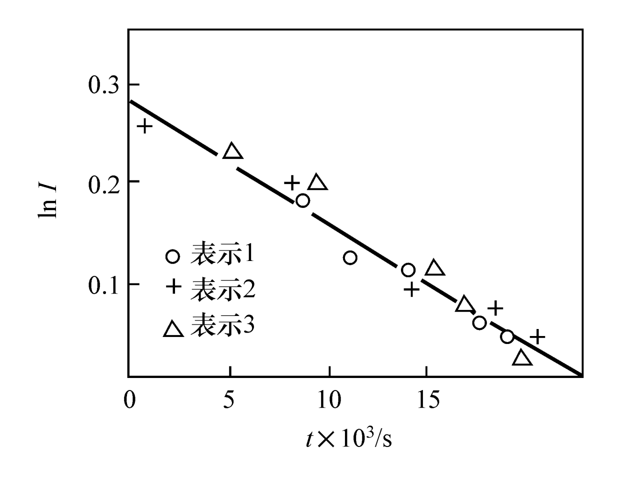


图 6－3　293 K 时，信号强度的对数与振动激发分子氮和金属接触时间的关系
1、2、3 为不同样品，压力 360 Pa

在振动激发分子氮在钨表面上减活的情况中，相对强度的对数和气体与样品接触时间关系的实验点，很好位于一条与进行测定的压力有关的直线上。测得的有效速率常数值等于 $(14 \pm 2)\mathrm{s}^{-1}$。这个值远小于研究氮在铜上减活时获得的值，同时属于动力学范围。按式（6－8）求得的 N_2 的调节系数为 $(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-3}$。

在不同压力下进行的测定指出，减活的有效速率常数与压力是无关的。因为

氘分子的扩散系数较之氮分子的要小得多。所以,扩散就可以不予考虑。根据式(6-8)确定的氘分子在钨表面上的调节系数值约为$(1.0\pm0.2)\times10^{-3}$,在铜上$\varepsilon=(1.5\pm0.2)\times10^{-3}$。因此,在同一种表面上,氘的调节系数小于氮的,这既可以和这些气体有不同的吸附性质,也可以和不同的弛豫速率相联系。已知后一种性质实质上和声子数有关,而后者则是由分子的振动量子分解获得的。

对于两种气体在铜上的调节系数,超过了能吸附氮和氘的钨材料上的调节系数,这是因为实验实际上是在完全覆盖钨表面的气体压力下进行的,所以可以假定,减活主要是在钨的化学吸附层上的物理吸附的激发分子中完成的。在洁净的表面上,如银、铜减活进行得十分有效。在这些表面上并未观察到氮的化学吸附,这就可以和固体的自由电子有可能转移物理吸附分子的振动能相联系。

3. 减活的微观机理

作为微观减活机理的例子,先来观察一下振动能通过金属自由电子的转移[30,31]。设有定位于挨近金属表面的双原子振动激发分子,计算取决于金属单电子激发能转移的单量子振动转移过程的概率。如果假定这一过程可以由上述实验,即分子的激发可由处于物理吸附状态获得,那么,挨近金属的程度并不能使分子的电子波函数产生本质上的偏离,而只能使分子内的振动频率产生明显的移动。对金属模型,可以利用对电子来说,呈直角阶梯位能、占有半空间 Z>O 的自由电子气模型。而对分子,则可采用谐振动子模型。

在单电子近似中,体系的 Hamilton 算子可记为

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_e+\mathscr{H}_M+V \tag{6-14}$$

式中:$\mathscr{H}_e$,$\mathscr{H}_M$——相应于电子的和分子的 Hamilton 算子;

V——电子分子相互作用的位能。

作用于金属电子的全部位能 ϕ 可由分子的位能和由金属的剩余电子在分子场作用下诱导产生的偏离平衡位置的位能相加而成。对全部位能 ϕ 可获得适用于垂直和平行定位于金属表面的偶极和四极从金属——真空界面的“电子镜面反射”模型的表示式。在假定 $kT\ll h\omega+\varepsilon_F$ 下,按算符 V 的一阶微扰理论即可进行减活概率的计算。这里 k 表示 Boltzmann 常数;T 为温度;$h\omega$ 表示量子振动能,ε_F 表示金属的 Firmi 能。

在偶极轴相对于金属表面垂直和平行定位时,对偶极转移的分子可以求得减活概率 $W_D^{\perp}$ 和 $W_D^{/\!/}$:

$$W_D^{\perp}=8\times10^{11}\frac{1}{M}\left(\frac{d\mu}{dR}\right)^2 J_1^{\perp}\,S^{-1} \tag{6-15}$$

$$W_D^{/\!/}=4\times10^{11}\frac{1}{M}\left(\frac{d\mu}{dR}\right)^2 J_1^{/\!/}\,S^{-1} \tag{6-16}$$

式中:M——被研究分子的质量;

$d\mu/dR$——根据采自平衡点的核间距离求得的偶极矩的导数；

$J_1^{\perp}$，$J_1^{/\!/}$——取决于至金属表面距离 d 的三次积分。

对四极分子的转移

$$W_Q^{\perp} = 6.6\times 10^{11}\left(\frac{1}{M}\right)\left(\frac{dQ}{dR}\right)^2 \frac{J_2^{\perp} d}{r_S^2} S^{-1} \tag{6-17}$$

$$W_Q^{/\!/} = 2.5\times 10^{11}\left(\frac{1}{M}\right)\left(\frac{dQ}{dR}\right)^2 \frac{J_2^{/\!/} d}{r_S^2} S^{-1} \tag{6-18}$$

式中：dQ/dR——四极矩的导数；

r_S——金属体相中电子的距离；

r_B——以 Bohr 半径为单位的平均参数。

$$n^{-1} = \frac{4}{3}\pi(r_S r_B)^{-1} \tag{6-19}$$

式中：n——电子密度。

计算指出，当 $h\omega/\varepsilon_F\leqslant 0.3$ 时，所有进入上述概率公式的积分值与振动量子的能量无关。

还对一阶微扰理论中因交换相互作用而引入的减活概率的贡献做了评估。计算指出，对物理吸附分子，多极的贡献超过了极性分子的情况。对无极性的分子，交换和四极的贡献是同一数量级的。

为了和实验相对比，结果的讨论，利用了式(6-17)和式(6-18)，因为在室温下，呈物理吸附状态的分子的寿命，要比沿表面冲击而无吸附的飞行时间 d/υ 超过 1～2 的数量级(这里，d 表示表面位能的特征大小)，而这时的减活主要由吸附状态进行。这时振动能的调节系数可以表示成

$$\varepsilon = S\tau_a W(d) \tag{6-20}$$

式中：S——黏着系数；

τ_a——按 Frenkel 公式估定的吸附态寿命。

对 N_2 在银上($r_S=2.9$)，减活概率以及调节系数的评估值给出了 $W\approx 10^8\ s^{-1}$ 和 $S=5\times 10^{-3}$。在这一情况下，于 300 K 时，对 Q_a 取值 15 kJ/mol[29]，$d=0.2$ mm，$dQ/dR=2.8$/nm，$S\approx 1$，所得 ε 值按量级与实验测得的 1.4×10^{-2} 一致。对 CO 在银上可以得到类似的结果($d\mu/dR=31.4$/nm)，给出 $W=7.10^9\ s^{-1}$。注意：因为 $W(d)$实际上和温度无关，所以调节系数的温度关系仅和 τ_a 即实际的吸附热有关。

在 600～1000 K 时，ε 对 T 的指数关系应该变得更平滑，因为吸附态的减活已经不起一定作用。在温度低于室温时，规律还可以满足，这时，覆盖度还保持 1。注意：在 300 K，$p=10^2$ Pa 和 $Q_a\approx 8$～20 kJ/mol 时，覆盖度 θ 为 10^{-5}～10^{-6}。

减活概率和分子至金属表面距离只有相对弱的关系，会导致得出如下的结论：调节系数与表面原来的状态有关。例如，对具有极性特征的分子，提高与表面的距

离 0.1～0.15 nm，这大概相当外来杂质的单层原子，就会引起 W 的减小大概 1 个数量级，然而，如果吸附杂质具有和研究分子共振的振动频率（交换机理），那么，激发的转移机理就可能改变。因为共振 υ-υ 交换的概率，正常地说，大于按式(6－15)～式(6－18)的 W。所以，激发将自吸附分子转移开始，而后才是电子的传导。在这样的情况下，调节系数将取决于 υ-υ 交换的概率。由式(6－15)～式(6－18)可见，振动能的弛豫对金属电子传导的概率与金属的类型关系不大，仅取决于分子的类型（偶极或者四极转移）。也就是说，这一点显然可用下列事实加以说明：在不同金属上，对 N_2 和 D_2 测定的调节系数，在 300 K 时，ε只在同一个量级 10^{-2}～10^{-3} 内变动，不管研究分子在本质上有不同的振动量子。这一事实完全不要从多声子的位置上来说明[32,33]，同样，振动量子向分子平移的机理也是如此[34]。在这个和其他情况下，从实验上看，W 应该取决于振动量子的频率。此外，对所提机理，ε 的温度关系和实验的考查有着重要的区别[34]。

最后还要注意到，以上研究的减活机理只是针对双原子分子的。然而式(6－15)～式(6－18)对更复杂的分子也还是正确的，如果对 $d\mu/dR$ 和 dQ/dR，根据弛豫形式的正常坐标了解成导数的话。还必须理解，由于复杂分子的振动量子并不大，能量弛豫的机理也可以是另一样的。在这种情况下，振动量子成晶格中少数声子的改变，和减活的电子机理处于竞争之中。如果另外还考虑到复杂分子的物理吸附热，实质上要比双原子的大些（例如，$Q_{NH_3}\approx 25$～36 kJ/mol)，对为什么实验研究的复杂分子在金属上的调节系数大小均为 1 就更变得可以理解了。

由所有上述事实可以得出结论，在这种情况下，双原子分子 N_2 和 D_2 在金属上的减活，基本的减活通道乃是电子机理。

三、半导体表面上的减活

文献中获得的氮和氘分子在晶体硅表面上振动能的调节系数的实验值分别为 1×10^{-2} 和 4×10^{-3}[35]，这些值实质上超过了在绝缘体上的调节系数的值，这初看起来难予解释。因为在硅中传导电子的浓度不大于 2×10^{15} cm^{-3}（传导性取决于 n-型杂质）。在光谱上和分子的振动频率 $h\omega$ 相比较时，在没有固体声子的振动能量的情况下，就会发生振动量子和某些声子的交换过程，这当然只能给出很小的减活速率[26,36]。注意到硅中光学声子的频率，相对于 D_2 的 $h\omega=3120$ cm^{-1} 和 N_2 的 2360 cm^{-1}，只有 500 cm^{-1}[37]。

联系到这些，可先考查一下在减活过程中半导体体相电子的贡献[38]。如果分子的振动量子的能量 $h\omega$ 实际上超过半导体的禁带宽度 E_g 时，减活就能用描述金属的电子机理来实现。对本征半导体，如 $E_g=0.74$ eV 的锗和 $E_g=1.1$ eV 的硅，那么，相间转移在分子的单量子振动转移时就成为不可能解，这时，评估减活概率的贡献时可以指出，依靠半导体杂质电子状态的能量转移这种的机理，效果同样是不大的[38]。

再来观察一下另一个可能损失激发能量的通道。已知在洁净的半导体表面上可以实现相应于悬空键的电子(可就地移动的)状态[36]。这些状态定域于表面附近,因为它们的波函数明显不同于几埃(Å)厚的层中的零,它们的密度约为 $10^{15}\ cm^{-2}$。现在就来评估一下固定在半导体表面上的双原子分子,从第一个零振动能级向一个表面状态的电子转移振动能量时的转移概率。从体系的 Hamilton,如前所示,在式(6-14)中,引入相同的分子 Hamilton,并和上述相同地假定激发分子并未被化学吸附在半导体的表面上,同时,分子的特征大小 $a \ll d$。

对于具有偶极转移的分子的减活概率 W,于分子轴相对于表面垂直和平行定位时,可得如下公式[38]

$$W_D^{\perp} = 4 \times 10^{12} \left(\frac{m^*}{\varepsilon_S + 1} \right) \frac{1}{M} \left(\frac{d\mu}{dR} \right) \frac{1}{k_F\ d}\ s^{-1} \tag{6-21}$$

$$W_D^{/\!/} = \frac{1}{2} W_D^{\perp}\ s^{-1} \tag{6-22}$$

式中:m^*——沿 X、Y 方向的表面电子有效质量,以自由电子的质量为单位;

ε_S——半导体的介电常数;

k_F——双维电子的 Firmi 波向量。

与此类似,对四极转移的分子,得

$$W_Q^{\perp} = 1.2 \times 10^{11} \left(\frac{m^*}{\varepsilon_S + 1} \right) \left(\frac{1}{M} \right) \left(\frac{dQ}{dR} \right) \frac{1}{k_F\ d^2}\ s^{-1} \tag{6-23}$$

$$W_Q^{/\!/} = \frac{3}{8} W_Q^{\perp}\ s^{-1} \tag{6-24}$$

其中 d 以 Å,k_F 以 $Å^{-1}$ 表示。

式(6-21)~式(6-24)是在假定$(h\omega/\varepsilon_F)k_F\ d \ll 1$ 时获得的。

现在就来评估一下通过硅的表面态电子的激发产生的转移而引起的减活概率。对氘分子采用 $M=1$ 原子质量单位(a.e.M)、$dQ/dR=2.9$dm(D)、假定 $d+Z^*=3$Å,$\varepsilon_S=12$[39],在相应于振动转移的频率 $D_2(\nu=1)/(\nu=2)$下,$k_F=1.15\ A^{-1}$,$m^* \approx 5$me,$\Delta k=0.2k_F$,这就相当于电子密度 $n=2.1\times10^{15}\ cm^{-2}$ 和 Si(111)晶面上表面态区域的代表性宽度约 1.0 eV[41]。由式(6-21)和式(6-23)对垂直定位的分子,并假定 $\Delta kd \ll 1$ 和 $k_F\ d \gg 1$,可得 $W \approx 5\times10^8\ s^{-1}$。进一步假定,$Q_a=8.5$ kJ/mol[40],可得 $\varepsilon=1.4\times10^{-2}$。这并没有超过测得的值 4×10^{-3} 多少。对这一情况的真实性做出评估,即表面区域并未达到完全覆盖。已知硅的真实表面可因制备方法不同发生再构[41]。例如,在 Si(111)晶面上观察到有两个结构,即(2×1)和(7×7)。再构作用将导致形成悬空键占有一半的表面区域,同时,还可分裂成两个副区域,其中下面的可被全部覆盖,而上部的则是空着的。在(7×7)结构的情况下,根据能量,这是两个相互接触的,或者甚至稍稍覆盖的区,而对(2×1)的结构,它们之间存在着约 0.15 eV 的裂缝。这样的裂口的实质,在氮和氘分子的情况下

会增大转移的阻碍,但是利用这个因素,却可以说明对 ε 的过高的评估。因为在区域之间转移时,电子的矩阵元以及密度,看来正好是没有重视的。

因为 dQ/dR 对氮和氘的值实际上是相等的(各为 2.8 dm 和 2.9 dm),由于质量上的不同,按照式(6-21)和式(6-22),D_2 的调节系数应该比 N_2 的高 7 倍。然而这和实验结果并不相符。这一矛盾可以用这些分子的吸附热值不同来解释。对 N_2,$Q_a=8.4$ kJ/mol,而对氘则为 19.3 kJ/mol,这就导致了这些分子在表面上的寿命很不相同,在定温下,氮的吸附态的寿命要比氘的高 20 倍[40]。

很小可能的是在实验中表面相当洁净,但是因为它处在氮或氘的气流中,总会使表面含有被还原的原子而且还很难希望让它氧化。这可以通过没有氧化膜得到证明。同时,测定的调节系数和相同气体在石英表面上的值也十分不同[26]。在气流中,氮和氘原子的存在还可以覆盖部分的硅表面,而覆盖的程度则可由两个竞争的过程来决定:原子的黏着和原子根据 Langmuir-Hinshelwood 机理通过再结合。氢原子在硅上的调节系数 r,按照文献[42]等于$(2\sim3)\times10^{-2}$,如果假定原子的黏着系数,如为 0.1~0.3,那么,大概就有 10%~20%的表面,在这种情况下保持自由的。注意一下这里采用的调节系数 r[42]是在假定再结合时没有带走能量的情况下获得的。这就可以提高自由表面的百分率。

由于表面总是部分地被原子所覆盖,这就还有一个可以说明减活的可能性。众所周知,SiD_4 分子具有频率为 1545 cm^{-1} 和 1597 cm^{-1} 的振动模式,而 $h\omega$ 对氘则等于 3118 cm^{-1}。比较这些数据可见,氘的振动量子可以转化成 SiD_4 的两个振动量子,然而在这种机理的范围内,很难对 D_2 和 N_2 分子的系数 ε 间有这样好的关系作出解释。

对表面覆盖和未覆盖区之间无能量禁止的半导体,也采用了表面态电子振动量子转移机理。在金属表面上也存在电子的表面态[43],它一般位于 Firmi 能级以下几个电子伏。因此,在振动能弛豫时并不起作用。

如果观察一下能量很大的电子激发分子的减活,那么,所研究的通道,就必须同时认为是半导体和金属。

现在来研究一下振动能量通过表面态电子的转移机理,根据起能量探针作用的不同振动激发分子的多相减活的研究,就可以提出一种研究表面态区域能量结构的新方法。这个方法的主要优点是没有半导体体相区域的贡献。

四、氯化钠(NaCl)和聚四氟乙烯表面上的减活

选择这些固体表面作研究,取决于下面的理由:第一,氯化钠和四氟乙烯都是绝缘体;第二,NaCl 是离子晶体,对其声子光谱已有很好了解,而聚四氟乙烯的表面,特别有意义。因为在文献[5]中,已经提到过振动激发的氘的多相减活以及氘原子在其表面上的再结合都相当弱,因此,聚四氟乙烯可以通过各种覆盖的表面以研究有氢参与的纯粹的均相过程。现在还不知道氮在和聚四氟乙烯相互作用时的

行为。

在 293 K,于 NaCl 上研究振动激发氘分子的减活,测定结果指出,过程是按一级反应进行的。$k_{eff}=(44\pm2)s^{-1}$,k_{eff}值表明,减活几乎完全具有多相特征,同时过程是在动力学区域内完成的。在这种情况下,振动能的调节系数在激发分子 D_2^* 于 293 K 冲击 NaCl 表面时证明,$\varepsilon=kd/v=(6.3\pm0.7)\times10^{-4}$,其中 d 为反应器的直径;v 为分子的热速率;在另一些温度下,330 K 时得到了值 $\varepsilon=(5.6\pm0.6)\times10^{-4}$,358 K 时 $\varepsilon=(5.4\pm0.7)\times10^{-4}$ 和 403 K 时 $\varepsilon=(4.5\pm0.8)\times10^{-4}$。

由温度下降时获得的调节系数的温度关系可知,减活机理有可能属于吸附声子性的。在该情况下,调节系数随温度升高而下降,说明处于吸附状态的分子寿命缩短了。在表面被具有和减活分子相同共振能级的吸附分子大量覆盖时,调节系数有可能随温度增加而增加。这是已在文献[11]中观测到的。这里,作者研究了振动激发氘分子在覆盖有吸附分子层的反应器壁上减活过程。自然,在该工作中获得的调节系数大大超过了别的作者测得的值。

在担载在石英管上的 NaCl 膜上研究氘原子的再结合时发现了黄色辉光。其光谱和钠的 D 线相当。光的强度随温度升高而大大加强。有趣的是,光的强度还和膜的厚度有关。膜越厚,看得越清楚。在膜厚大于$(2\sim3)\times10^{-1}$ mm 时,甚至加热到 673 K 时也不能出现光。在相当厚的膜而没有光的情况下,测得的 D 原子再结合系数:$r=4\times10^{-4}$,而在出现光的薄膜上,再结合系数 γ 则显著增大。

在有光的情况下,再结合系数增大可以用在 NaCl 表面上生成电子激发状态的钠原子来解释。

振动激发氮分子在聚四氟乙烯上的减活,是在室温和氮压 100～300 Pa 的条件下研究的[28]。在实验过程中,观察到了不可再现的荧光信号。这可能是由于聚四氟乙烯膜用“活性”氮加工的结果。在聚四氟乙烯上最有意义的调节概率是由七个实验系列求得的,等于 4.5×10^{-4}。因此,$\varepsilon<4.5\times10^{-4}$。在实验中,根据测定振动激发氮分子的调节系数时也观察到过重现性不好的结果[18],这显然可以和反应器壁用“活性”的氮处理相联系。在文献[19]中,测得的氮在聚四氟乙烯表面上的调节系数值 $\varepsilon=6\times10^{-4}$ 和由前苏联化学物理所的研究者的获得的结果十分接近。

五、CO_2 分子晶体上的减活

选择 D_2^* 在固体 CO_2 表面上的减活为研究对象,是因为 D_2 和 CO_2 分子之间的振动能交换已在气相中做过很好的研究[44],同时可以假定,氘分子和分子晶体之间的能量交换可为了解气相过程的实质提供特征性的轮廓。测定是在真空射流装置中进行的,其图解列于图 6-4 中,为了滴定利用了气体 CO_2。

在文献[5]的工作中指出,类似于上述进行实验的条件下,氘的振动温度约为

1100 K，因此，大概只有所有分子的1%处于振动能级，这还证实了文献[45]中，按照测定微波放电时放出的处于不同能级的氢分子浓度的结果。已经证实，H_2(ν=1)的浓度大概要比未激发分子的浓度低两个数量级，而H_2(ν=2)的浓度又比H_2(ν=1)的低两个数量级，因此，在实验中记录的主要是第一振动能级的氘分子。

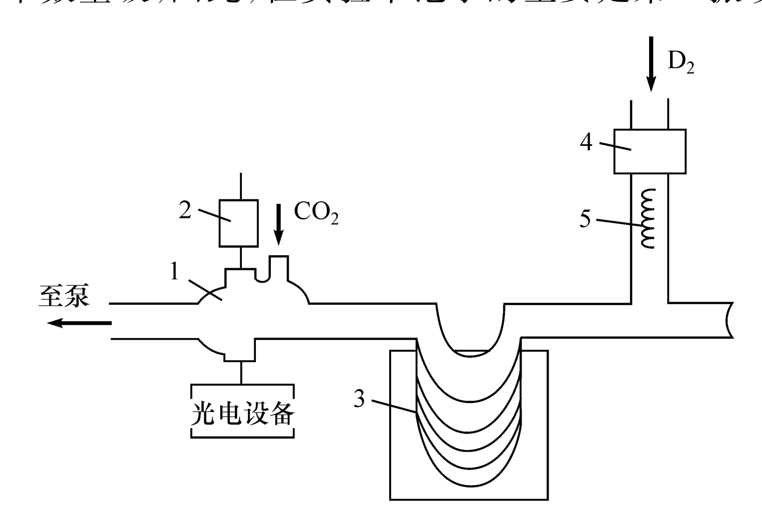


图6-4　研究固体CO_2上激发D_2分子减活的真空射流装置图[26]

1. 光学滴定比色皿；2. 检测器；3. 管长不同的反应器，表面用CO_2冷却；

4. 放电器——D_2分子的激发源；5. 原子再结合催化剂

为了获得被研究表面的值，必须排除气相中减活的所有过程。在用氘操作时，最有效的是激发分子与其原子以及类似于CO_2的与之共振的分子碰撞时进行的减活。在文献[26]中，已经证实，气相中的振动激发氘分子减活成氘原子对测定并无重要影响。

由实验测定的氘原子浓度为2.6×10^{14} cm^{-3}，为了减少由放电放出的原子数，于放电后的气流中安装了细的铂丝以使原子浓度降低15～20倍，在这一情况下，在室温下以原子计的有效减活速率常数$k_{eff}=k[D]=1.5\sim2$ s^{-1}。同时，在室温低于150 K时更小，为0.4 s^{-1}。这比上述测定的精确度要低。由CO_2气流于反应器器壁温度为163～169 K时，CO_2能在容器壁上生成冷凝层。这时就会形成CO_2凝缩分子的厚层，开始时于液氮温度下测定了振动能的调节系数ε，而后利用求得的值作为标准点以获取温度关系。在恒定温度下用来测定的反应器由放在深冷瓶中的直径相同，但长度不同的一个V形管所组成。经由带放电器的玻璃管通入D_2，这样就能以信号的相对强度来决定反应级数和振动激发分子的减活有效速率常数。因为通过不同反应管的信号变化仅取决于由CO_2覆盖的管子的长度。这就可以测定覆盖层上的有效速率常数。结果证实了减活按一级反应进行，减活的有效速率常数$k_{eff}=(34.2\pm5)s^{-1}$。

现在来观察一下扩散对实验结果的影响。对未激发分子氘的自扩散系数于温度273 K及大气压力下等于$D=0.84$ cm^2/s[46]。对双原子均核分子，激发分子的扩散系数与未激发分子的没有区域[47]。在上述实验条件下获得的扩散速率常数

$k_{dif}=14.63D/d^2=1500\ s^{-1}$,要比别人求得的有效减活速率常数高几倍。因此扩散可以忽略不计。在该情况下,求得的调节系数 $\varepsilon=k_{eff}\,d/v=(4.4\pm0.5)\times10^{-4}$。另外,还在不同的压力下进行了实验,并且证明,调节系数与压力无关。

调节系数与温度的关系已在反应器冷冻时,根据反应器冷却部分出口处立即测得的振动激发分子的浓度变化来测定。在所研究的温度情况下,减活按一级反应进行,这时,速率常数可由方程

$$\ln\frac{I(T)}{I(T_0)}=\left[-\frac{k(T)}{u(T)}-\frac{k(T_0)}{u(T_0)}\right]t \qquad (6-25)$$

决定,同时相应的调节系数为

$$\varepsilon(T)=\left\{k(T_0)\frac{u(T)}{u(T_0)}-\ln\frac{I(T)}{I(T_0)}\left[\frac{u(T)}{l}\right]\right\}\frac{2R}{u(T)} \qquad (6-26)$$

式中:$k(T)$——77 K 时的有效速率常数;

$u(T)$——测定温度下的气流速度;

$u(T_0)$——分子的热速率;

l——反应器的长度。

测得的结果证明,反应器温度提高至 140 K 时,信号是增大的,这就证明了调节系数在减小。进一步提高温度,信号开始急剧下降,而在这一温度区间内,明显没有向比色皿提供滴定气气体。这就是说,CO_2 开始时很强烈地从反应器器壁脱附,而后导致气相中激发氘分子的显著减活。调节系数的温度关系于 230 Pa 和 77 K时为 $u(T_0)=6.9$ m/s 。可以很好地用下列经验方程描述

$$\varepsilon=1.45\times10^{-4}\exp(200/RT) \qquad (6-27)$$

在分子晶体表面上各种可能的微观减活机理数,不像例如金属或半导体表面上的那样多。在 CO_2 的分子晶体中,没有自由电子,而且和电子有关的激发能量要比氘的振动量子的大得多。这就没有必要对关于氘的内部振动能量转移至 CO_2 晶体电子的问题进行研究了。

任何激发分子的多相减活原则上有两种途径实现。第一,称之为碰撞减活,也就是分子为表面非弹性散射时的能量损失;第二是通过减活物种的预吸附,这时一次碰撞的减活概率可写成

$$\varepsilon=(1-S)W_{coll}+SnW_a \qquad (6-28)$$

式中:S——黏着系数;

W_{coll}, W_a——按碰撞和吸附机理的减活概率;

n——在表面上停留期内吸附阱中的振动分子数。

现在再来研究一下哪一个减活通道占优势的问题。至今还没有关于氘在 CO_2 表面上黏着系数的实验数据。所以只能利用这个值的理论估算值。在理论研究的文献[48,49]工作中,作者们根据简单的力学模型给出了和实验数据十分一致的结果,计算证明,如果它们动力学能小于临界黏着能 E_{cri} 分子的黏着概率等于 1,而在

相反的情况下则等于零。临界黏着能可用下式(6－29)算出[50]

$$E_{cri} \approx 4\pi^2 (m/M)^2 Q_e \exp[-(mQ_s/MQ_a)^{1/2}] \quad (6-29)$$

式中：m,M——分子及吸附剂的质量；

Q_s——吸附剂的升华热；

Q_a——吸附热。

由式(6－29)可见，E_{cri}主要取决于吸附质分子和吸附剂分子的质量比，在Kalrov和Shaitan[50]的工作中，对氘在CO_2表面上的临界黏着能做了理论计算，作者假定氘的物理吸附热是氘和CO_2升华热的平均值。E_{cri}在这种情况下等于2.6 kJ/mol，因测定温度位于77～125 K之间，这使黏着系数的值，能在0.99～0.92范围内变动。

因此，考虑到大的黏着系数以及下列事实：即分子在吸附位能阱中移动时，分子对表面的碰撞数远大于1，因此，通过碰撞的减活可以略去不计，由式(6－28)可以得到调节系数的表示式为

$$\varepsilon = SnW_a \exp(Q/RT) \quad (6-30)$$

式中：Q——吸附阱的深度。

当激发分子通过吸附状态减活时，可以假定有三种耗散能量的微观机理：①分子的振动能转移至本征移动自由度；②和晶格声子的能量互换；③在CO_2分子内的振动中振动量子转移。

现在再来研究这些机理中哪一个可在解决上述问题中起主要作用？但是，需要指出的是，任何减活通道都可能在某个体系中起决定性作用。

为了评估分子振动能向本征平动自由度转移的概率，可以利用扩展了的对激发分子和惰性气体在气相中相互碰撞时失活的理论。在这种情况下，London-Taylor理论是不能应用的。因为氘的振动量子实际上已超过了分子的动力学能。所以为了评估起见，可以利用由Jackson-Mott变形波方法获得的量子转移概率。此外，在低温下还必须考虑不仅是近的，还有远的作用力。对转移的平均概率可得到表示式

$$W = \frac{8\pi^2}{h^2}\left(\frac{m^2}{M}\right)\frac{h_\omega}{\alpha^2}\exp\left[-\frac{2nm}{\alpha-2h}\left(\frac{\sqrt{2h_\omega}}{m}\right)+\frac{2\pi^2 mkT}{\alpha^2 h^2}+\frac{Q}{RT}\right] \quad (6-31)$$

式中：m——碰撞物种的折合质量；

M——振荡子的折合质量；

h_ω——振动量子的能量；

α——吸附位能参数；

Q—吸附位能的深度。

在100 K及吸附阱深度约4kJ/mol，即典型的物理吸附时，转移概率约为10^{-8}，这比实验测得的调节系数要小四个数量级。因此，这样的机理在D_2于CO_2表面上多相减活中不会是主要的。

第二个机理——分子的振动能和 CO_2 晶格声子进行交换

CO_2 晶体的声子光谱已经经过很好的研究[51~53]，借助 IR 和 Raman 光谱已经证明，拉伸以及弯曲振动不超过 150 cm^{-1}，因此，氘的振动量子交换只有概率很小的多声子过程。为了评估这一过程的概率，可以利用固体惰性模中由实验求得的分子激发振动的寿命数据。在文献[54]中，已经测定过激发分子 CO 在氩模中以及氨在氩和氮模中的寿命，他们指出，对 CO 和 NH_3 分别为 2～5 ms 和 2 s。氮在氩模中的振动激发寿命约为 1 s[55]，这就说明了振动量子必须和大于 23 个晶格声子交换。因此，分子一次振动减活概率的数量级约为 10^{-12}，这就和第一种机理的相同，也完全和实验不符。

最后来观察一下 D_2 分子的振动能向 CO_2 分子内的振动转移的问题。由于 CO_2 分子有如下的振动：对称的价振动 $\nu_1=1388\ cm^{-1}$，非对称的价振动 $\nu_3=2439\ cm^{-1}$ 以及两次衰减的变形振动 $\nu_2=667\ cm^{-1}$。氘分子的减活可以通过双通道完成

$$D_2(\nu=1)+CO_2(000)\longrightarrow D_2(\nu=0)+CO_2(101)-48\ cm^{-1}$$

$$D_2(\nu=1)+CO_2(000)\longrightarrow D_2(\nu=0)+CO_2(001)+620\ cm^{-1}$$

式中：48 cm^{-1} 和 620 cm^{-1}——共振缺陷。

第一个通道已在文献[44]中做过评论。根据作者的意见，D_2 的振动能可转移至 CO_2 的非对称价振动能和变形振动能上，然而，这样的转移对偶极-四极相互作用的选择规则是禁阻的，为了评估这种转移的概率，可以利用由气相过程扩展的理论[56]，因为按第一通道的减活具有负的共振缺陷。假定为了实现这个转移，能量既可以从固体，通过有声声子的“湮没”，也可以从氘分子作为整体振动时转移至更低能级时获得。

吸附氘分子作为整体时的振动可以看作轻质量的局域振动。而且，因为这样振动的光谱具有不连续的特点，这就难于期望找出向 48 cm^{-1} 转移的低能级。因此之故，就可以把不考虑氘分子作为整体按第一个通道转移振动能来计算振动能转移概率了。

现在假定，对转移不够的能量可取自有声声子的湮没。这可以采用 CO_2 分子作为整体的振动，并模拟频率为 48 cm^{-1} 的谐振荡器。为了描述振动能，可以利用径向振动球的模型。假定吸附分子逐步地向互斥位能场中移动，而且沿连 D_2 和 CO_2 质量中心的线垂直移向表面，这时，体系的 Hamilton 算子可写成如下形式

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_{mol}+\mathscr{H}_{ads}+V \qquad (6-32)$$

式中：$\mathscr{H}_{mol}$——吸附分子的 Hamilton 算子；

$\mathscr{H}_{ads}$——吸附剂分子的 Hamilton 算子；

V——相互作用的位能。

转移概率按照 V 的激发理论可在一阶范围内来决定。互斥分子邻接原子之间的互斥位能可写成

$$V = V_0 \exp[\alpha(r + X_{KL} + X)] \tag{6-33}$$

式中：r——D_2 和 CO_2 质量中心之间的距离；

X_{KL}——相互最邻近的氘原子 K 和 CO_2 分子 L 在表面法线上的位移投影之和；

X——分子 CO_2 作为整体时在表面法线上位移的投影。

CO_2 分子作为整体的位移可用谐振荡子的波函数来描述，而氘分子的位移则可利用平移运动的准径典函数。

计算证明[26]，如果 CO_2 分子的轴沿碰撞线 γ 指向，那么，就不能把氘的量子换成 CO_2 的两个量子，因为这时不能激发 CO_2 的变形振动。与此类似，垂直于 γ 的 CO_2 轴的位置也不能进行转移，因为这时并不能激发价振动。

考虑到由于低温关系 CO_2 分子仅能处在第一个振动能级上，转移的总概率可以写成如下形式

$$W = \frac{2\pi}{h^2}\left(\frac{mE}{4\pi h\alpha^2}\right)(10^{-2}\alpha^3\eta_1\eta_2\eta_3)^2\left[\frac{\alpha^2 h^2}{2\mu h\omega(CO_2)}\right]\frac{\exp[-h\omega(CO_2)/kT]}{1-\exp[-h\omega(CO_2)/kT]} \tag{6-34}$$

其中

$$\eta = h(2\mu_i h\nu_i)^{-1/2}$$

式中：μ_i——第 i 模式的折合质量；

ν——第 i 模式的频率；

η_1——和氘分子的折合质量相联系；

η_2——和用于变形振动的 CO_2 分子的折合质量相关；

η_3——和用于非对称价振动的 CO_2 分子的折合质量相关；

μ——CO_2 分子的质量；

$\omega(CO_2)$——CO_2 分子作为整体的振动频率；

E——氘分子移动的平均能量，为了评估，采用等于 kT。

因为 $h\omega(CO_2) < kT$，可以把式(6-34)中的指数项分解成级数，并代入相应参数的数值，在所进行的条件下，可得

$$W \approx 10^{-3} T\left(\frac{3\alpha}{10^{10}}\right)^b \tag{6-35}$$

将式(6-35)代入式(6-30)，可得

$$\varepsilon = 10^{-3} T\left(\frac{3\alpha}{10^{10}}\right)^b e^{Q/RT}$$

选用参数 α 以及吸附位能深度的值，就可以得到表达调节系数的实验值以及其温度关系。

为了和实验的温度关系相一致，先决定吸附位能的深度。这必须采用 $Q=1.5$ kJ/mol，这时，为了使 ε 的绝对值和实验的 α 相符合，应该等于 10^9 cm^{-1}，而这个值

实际上超过了一般所采用的互斥参数。在合理的 α 时，调节系数实质上又小于观察到的实验值，所以这样的机理可能性很小。

第二个减活通道，包括氘的能量转移至 CO_2 的非对称价振动，而这时的共振缺陷将进入 D_2 分子的转动和平动自由度的激发。当共振缺陷的能量转化成氘分子的平动能时，这一过程的概率可以在上述模型的范围内确定。当和 CO_2 做一次碰撞时可以写成

$$W = \frac{2\pi}{h^2} S^2_{i\to f} \langle U(r)^2 \rangle \sigma(E_i - E_t) \tag{6-36}$$

式中：$S^2_{i\to f}$——氘分子内振动和非对称价振动之间转移时的矩阵元；

$\langle U(r) \rangle$——氘分子平动波函数之间转移时的非对角线矩阵元。

在 Jacksen 和 Mott 的工作中，还求得了平动波函数之间转移的矩阵元。利用氘的振动能向 CO_2 分子非对称价振动的转移过程的表示式，还可以得到数量级为 10^{-6} 的调节系数值[26]。这也远远小于实验值，因此，这一机理看来也是不实际的。

Winter[57] 从实验测定了气相 CO_2 和 D_2 混合物中振动能的交换概率，证明在低于 500 K 时交换概率随温度升高而下降。这样的关系在仅考虑成指数的互斥短程作用力是不可能得到说明的。工作已经证明[58]，仅考虑远程的相互作用，也就是多极的相互作用力时才有可能对由实验测得的温度关系给出正确的解释。

降低温度会导致强化远程作用力的作用，这就不得不考虑温度接近于液氮的情况。考虑远程作用下的振动-转动转移的理论，已在文献[58]中对偶极-偶极相互作用以及在文献[58,59]中对偶极-四极相互作用得到了发展，特别是还几乎考查了共振交换。例如，从 N_2 向 CO_2 的振动量子转移时，共振缺陷的总数达到了 18 cm^{-1}。这要比相互碰撞的参与者的动力学能小很多，这就有可能来研究经典的平移运动了。已在激发理论的一阶程度上研究过振动-转动转移的概率，证明和实验观察到的结果非常一致，气相中 D_2 和 CO_2 之间的振动能的准共振交换，在文献[5]中发现，同时还发生 D_2 从第四能级至第六转动能级的激发。

如果假定氘的吸附位能是呈宽的位能阱，这时，就只有在分子电子云重叠以外的部分，通过偶极-四极相互作用时实现转移。那么，就可以提出，氘分子是自由转动的。已经很熟悉，分子相撞时，转动-平动（R-T）进行能量交换时的概率接近于 1，这就可以认为，转动能级的布居是平衡的；而在相应于上述实验条件的低温时，布居主要在零和第一能级上。所以从氘至 CO_2 转移振动能时，将有很大的共振缺陷，可达数百 cm^{-1}。由于氘分子物理吸附在 CO_2 表面上，键能实质上小于交换时释放的，因此，这个过程总是很快的，所以将转移至吸附分子的平移运动，而不是晶格的声子。因为后者的能量实质上比共振缺陷的要小。

转移概率的计算是在激发理论的一阶程度上进行的。而采用的描述氘分子作为整体的相对运动的波函数则是准经典的。除此之外，还假定分子的振动和转动在能量上并无联系。按照文献[60]，相互作用的位能，是根据多极相互作用，用分

解成级数的形式表示的,这是因为远程作用力看来位于分子的电子云重叠范围之外。详细的计算可参阅文献[61]。先计算出转移的矩阵元,并从起始的转动状态加和,即可得到如下的转移概率表示式

$$W=\frac{8\times10^{-3}c^2m\langle Q_1^{(1)}\rangle\langle Q_2^{(2)}\rangle}{h^2\alpha^2r_f^8kT\sqrt{\gamma}}\times\sum_{j=0}^{3}n(\Delta j)\sqrt{\left[\frac{(E_0+\Delta j)^2}{E_0\sqrt{E_0}}-(E_0+\Delta j)^{1/2}\right]^{-1}}\times\exp[-\gamma(\sqrt{E_0+\Delta j}-\sqrt{E_0})-\beta E_0]\tag{6-37}$$

其中

$$\gamma=\frac{2\pi\sqrt{2m}}{\alpha h^2};\quad \beta=\frac{1}{kT};\quad E_0=\frac{0.14\gamma\sqrt{\Delta j}}{\beta}$$

式中:c——大小为 1 的常数;

m——氘的相对分子质量;

α——Morser 位能的参数;

r_f——最近邻分子间的距离;

$\langle Q\rangle$——多极矩阵元;

$n(\Delta j)$——起始转动状态的统计重;

Δj 转移至平移的能量。

在式(6-37)中代入为获得总转移概率的值即可获得调节系数的绝对值,同时其温度关系可由三个参数:α、Q 和 r_f 所决定。从文献数据选配这些参数,可以尝试获得和实验一致的调节系数。

在有些情况下,平衡距离是未知的,但是,可以合理地假设它的大小应该是分子晶体的平衡距离,即 0.2~0.3 nm,如果采用 $\alpha=4\times10^8\ cm^{-1}$,那么,吸附位能的深度约为 3.7 kJ/mol,这就和文献[50]中所引用的值接近了。在这种情况下,获得的值 r_f 等于 0.15 nm。在 $\alpha=3\times10^8\ cm^{-1}$,$r_f=0.22$ mm 时,吸附位能的深度约为 6.3 kJ/mol。这就给出了和实验值完全一致的结果。显然,也可以说,这一偶极-四极相互作用的机理,对氘在 CO_2 分子晶体上振动能的减活是至关重要的。

有意义的是还可以注意到这个机理的现实性;那就是有可能把振动激发分子从非振动激发分子中分离出来。因为在低温下,于减活时分离出来的低转动状态的吸附分子将被激发,而能量则主要被转移为吸附分子的平移运动。因此,低温时应该主要观察到振动激发分子的脱附,这实际上就是一种分离同位素的方法。

第二节　电子激发物种的多相减活

有关电子激发分子的反应性能问题之所以引人注意,并非偶然。这是因为研

究有选择的光化学反应、研究放电、激光等过程以及探讨大气化学和许多别的化学必不可少的。特别是在一系列的文献中[62]已经证明,电子激发的碳、氢、硫等原子以及 CO_2、CH_2 等自由基的反应性能和它们基态的反应性能明显不同。

详细讨论提高激发物种反应性能的原因并非本书任务。这里只能涉及其中某些问题。一般来说,激发的电子和曾在原子轨道上的电子已经不再成对,因此,激发的分子可以参与自由基反应,这样的电子首先和核呈弱键联结;第二是占有大部分空间,由于这样,可以很容易地从分子脱离,反应时,电子激发分子的能量可以转移成硬核的能量(非绝热转移),通常这可使过程的活化能降低。

分子反应性能最广泛的理论是 Woodward-Hoffman 的轨道对称原理[63~65]。在组建反应物和产物的能级图时,对“允许”的反应,它们的基态应该按其对称性相互适应,如果反应物的基态和产物的激发态相互适应,那么,这样的反应就属于“禁阻的”,即有较大的能垒。显然,电子激发的原料反应物可以消除这种禁阻,反应就容易进行了。已有许多专著探讨过气相、液相以及固相中的光化学问题[62,66,67],而还有许多工作探讨过和放热反应中产生光有关的化学发光现象[68],现在化学发光已成为一种研究过程的动力学以及反应性能和反应组分结构的有效方法。在许多催化反应中,如氢、甲醇的氧化;N_2O 的分解[69,20]等,都观察到了发光现象。

有关在放热过程中在表面上产生电子激发,已在原子的多相再结合[71~73]、吸附发光[74]、表面的不平衡导电[75]、电子发射[76]、向晶体中注射电子-空穴对[77]等过程中被形成的电子激发分子所证实。而在吸附和催化中有关电子激发分子反应性能的研究,则还处在萌芽状态。

为了认真研究实际上的所有上述过程,无论在气相中,还是多相的,完全有必要知道电子激发物种和固体表面之间,即多相减活过程中的交换机理。迄今为止,有关电子能量调节系数的数据还很少,而且残缺不全。此外,研究电子激发物种的多相弛豫无论是它们的研究方法,还是它们的记录方法都很特殊,这就首先要求对每个独立的情况都要进行特殊的考查。

研究电子激发物种多相减活的现实性,不仅需要解决气体和固体之间能量交换的基本问题,而且还有一些实际的要求:宇宙仪表的绝热问题;建立热核反应器问题等。这就会出现这样的情况,总括地说,一方面急切需要有关电子能量的调节系数的数据,而另一方面实际上还都没有。这主要和大的实验上的困难相联系。已经很容易知道,电子激发分子在允许转移的情况下,其辐射寿命为 10^{-7} ~ 10^{-9} s。因此,实际上还没有一个已在本章第一节中描述的对振动激发分子多相减活那样有效的方法,可以用于研究电子激发。对禁阻转移的激发状态的寿命,有时可以高达数小时。例如,其中包括单态氯 $O_2(^1\Delta_g)$的达到了 1h 的程度[62]。亚稳态的长寿命还可能用于最简单和精确的射流方法中以研究多相减活,然而,直接用光谱法记录其浓度又相当困难。在每一具体的情况下,就需要有独特的记录激发物种的方法。

直到目前为止，已经研究了下列电子激发物种的多相减活：$Ar(^3P_{0,2})$，$N_2(A^3\Sigma_u^+)$以及单态氧 $O_2(^1\Delta_g)$[78~82]。对象的选定受下列基本理由所支配：第一，所有述及的物种都是发射寿命长的亚稳的（$\tau_P^{Ar}=1.3$ s，$\tau_P^{N_2}\approx 10$s；$\tau_P^{O_2}\sim 4000$s）；第二，电子激发的氩、氮和氧覆盖相当宽的能量范围；从对氧的 1 eV 到氩的 11.5 eV。这对进一步区分不同的多相减活微观机理极为重要。最后，氮和氧的电子激发，对化学家、催化学家以及在大气化学激光技术领域内工作的专家来说，也都是很感兴趣的。

一、氩 $^3P_{0,2}$ 在石英上的减活

亚稳态 $Ar(^3P_{0,2})$（电子激发能量 11.5 eV）的多相减活以在玻璃上研究得最为完全。在文献[83,84]中，在放电管的玻璃上直接研究了 $Ar^3(P_{0,2})$的多相减活。这一最广泛使用的方法有着重要的、可能和放电产物将反应器放电管管壁处理有关的缺点。这在 Slobeckii 和 Todesante 的工作中已经证明[85]。放电处理过的表面会使氮原子多相再结合的速率增大。

Setser[86]利用的方法，这一缺点更显得严重。因为激发的氩原子甚至可被气流从放电区折射出来。在该工作中为了检测氩原子（$^3P_{0,2}$）利用了光子共振吸收法。为了这个目的，沿反应管放置了一个光学窗以限制测定调节系数的温度范围。

前苏联物理化学研究所的科学工作者们采用了完全不同于以上的新的研究方法。这个方法主要可以降低压力，因为在低压的情况下，从多相减活过程中可以把纯的状态分离出来。

用以研究电子激发分子 Ar、N_2 减活的射流装置如图 6－5 所示。亚稳态氩原子的检测利用引入比色皿中小量（10～1 Pa）氮分子的光学滴定，由于必须在真空紫外范围内操作，直接记录氩原子是困难的。

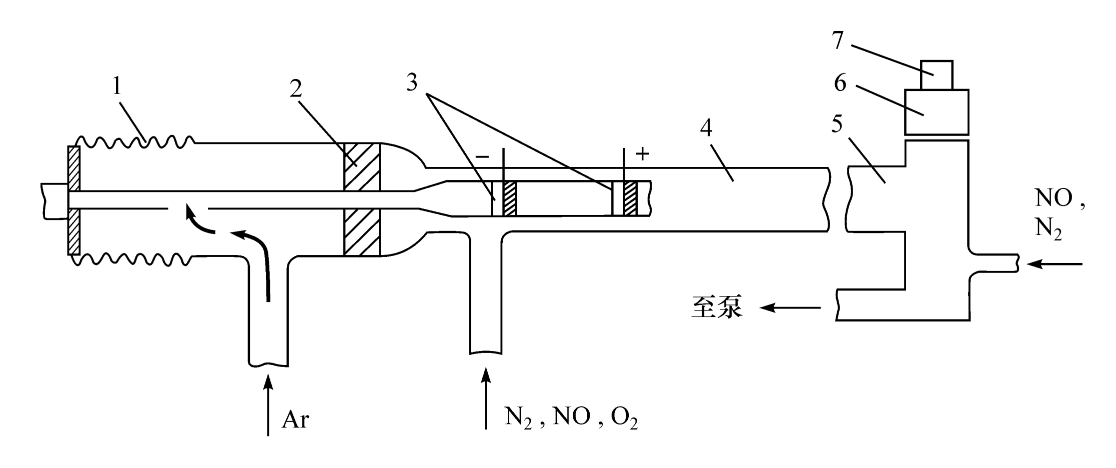


图 6－5　研究电子激发分子 Ar、N_2 减活的射流装置图

1. 波纹管系统；2. 导向管；3. 放电电极；4. 反应器；5. 记录比色皿；6. 光谱仪；7. 光电设备（光电倍增管）

借助光学滴定进行的过程，已在 Setser 及其同事的工作中做过描述[87]，由两

步(参阅下节)所组成。

$$Ar(^3P_{0,2}) + N_2 \longrightarrow Ar(^1S_0) + N_2(C^3\Pi_u)$$

$$N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g) + h\nu(光带的\ 2^+\ 体系)$$

在实验的情况下,分子氮光带的第二正体系的辐射强度和在比色皿中记录的亚氩原子($^3P_{0,2}$)的浓度成正比。在图 6-6 中,给出了 N_2(C→B)第二正体系辐射在 300~400 nm 范围内的光谱,发现记录到的光谱的形式和 $Ar(^3P_{0,2})$氩原子的浓度并无关系。因此,记录可以根据任何转移进行,这里选择了最强的转移线 N_2(C→B)。

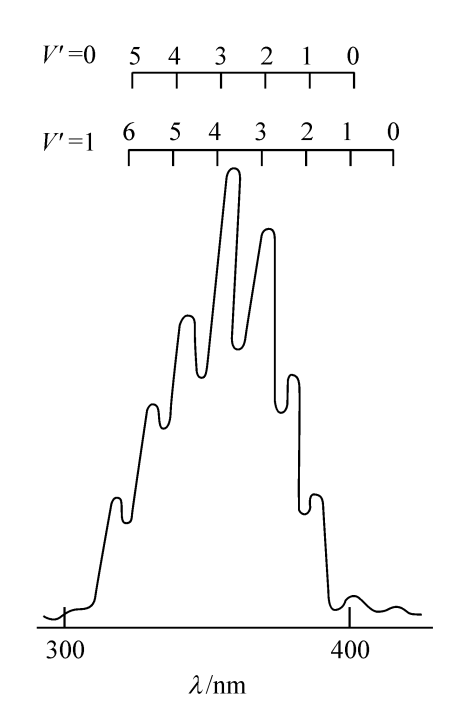


图 6-6 在记录比色皿中观察到的 N_2 光带第二正体系的辐射光谱

亚稳氩在石英上的减活动力学,已在 300 K 于大概 5 个数量级的很广的浓度范围内做过研究,在图 6-7 上给出了 N_2(λ=337 nm)光带辐射强度的对数值和接触时间,即氩的亚稳原子在反应器内停留时间的关系。可见,$Ar(^3P_{0,2})$原子的减活可以很好地用一级定律来描述。

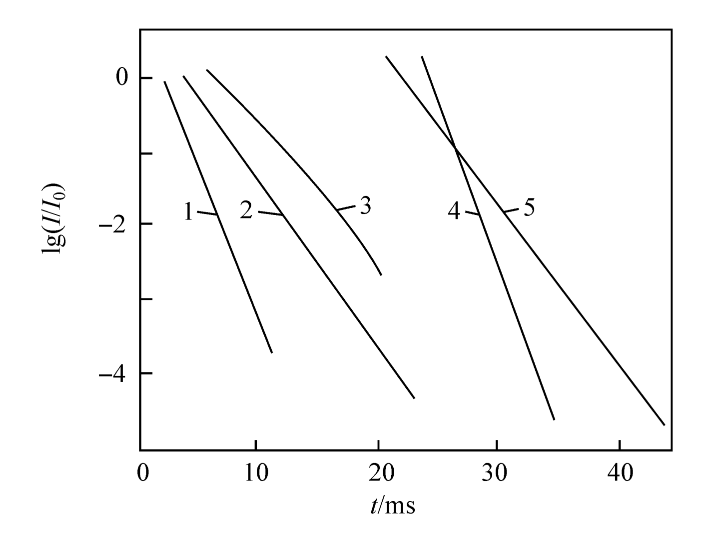


图 6-7 $Ar(P_2)$于不同压力下的减活动力学曲线

1. 50 Pa; 2. 90 Pa; 3. 150 Pa; 4. 200 Pa; 5. 280 Pa

实验是这样进行的:在所有情况下,从亚稳氩源至记录比色皿的最小距离都大于确定黏度速率断面的特征长度。特征长度 L(以 cm 计)按照文献[88],根据公式:$L=0.24rRe$计算(r为反应器的半径;Re为 Renold 准数)。

在文献[89]中,对在圆形流动反应器中进行的过程,考虑了激发物种于扩散区在反应器器壁上的多相减活,以及根据一级的均相减活作了分析。过去文献[5]曾

经证明，如果轴向扩散可以忽略不计，那么，激发物种的相对浓度与接触时间的关系可写成如下的形式

$$\frac{14.63D^*}{4r^2}+(0.6\sim0.63)k_{hom}=t^{-1}\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \tag{6-38}$$

式中：r——反应器半径；

D^*——在气体本身中激发物种的扩散系数；

k_{hom}——均相减活的有效速率常数；

n——激发物种的浓度。

如果假定，按照文献[78]，$Ar(^3P_{0,2})$的均相减活是在和$(^1s_0)$状态的氩原子互相撞碰下以常数 $k_{1,hom}$ 进行，同时又以速率常数 $k_{2,hom}$ 和两个氩原子相互作用（三次碰撞），那么，均相减活的有效速率常数可以记成

$$k_{hom}=k_{1,hom}p+k_{2,hom}p^2+\tau_{rad}^{-1} \tag{6-39}$$

式中：p——氩的压力；

τ_{rad}——亚稳氩的辐射寿命。

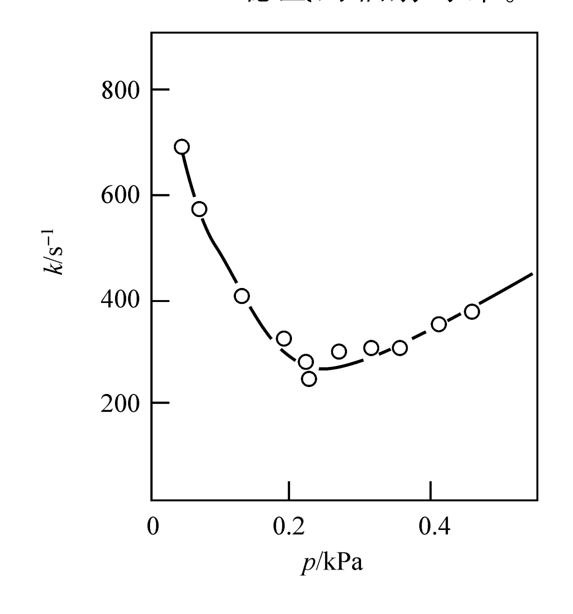


图 6-8　$Ar(P_2)$减活速率常数和氩压的关系
点表示实验值；实线表示按式(6-39)
求得的速率常数的计算值

在图 6-8 中，给出了减活有效速率常数和反应器中氩压的关系，考虑到式(6-38)和式(6-39)中对 p 关系的计算，给出了以下速率常数的值：于 130 Pa 时，$D^*=(45\pm3)cm^2/s$；$k_{1,hom}=(2.8\pm0.4)\times10^{-15}\ cm^3/s$；$k_{2,hom}=(1.9+0.4)\times10^{-32}\ cm^6/s^2$。这些值和别的作者求得的很一致。在文献[86]中指出，$Ar(^3P_0)$原子的产率总共为$^3P_2$ 状态氩原子的 10%～15%，而且因为$Ar(^3P_0)$在氩以及在石英表面上的减活速率常数属于同一量级，和 $Ar(^3P_2)$的一样，所以可以假定，在记录信号的强度贡献中主要是$(^3P_2)$态氩原子的。这样，由此测得的氩在石英上双一和三一分子均相减活的速率常数以及扩散系数和调节系数 ε 均应属于$(^3P_2)$态的亚稳原子的。

为进一步计算电子激发氩$^3P_{0,2}$ 的调节系数，可以利用 Frank-Kamenetskii 的复合阻抗近似公式

$$\frac{1}{k_{Het}}=\frac{1}{k_{Kin}}+\frac{1}{k_{Dif}} \tag{6-40}$$

由式(6-40)计算出的电子激发 Ar 在 SiO_2 上的调节系数值，在考虑实验误差>0.4的情况下，这一结果和根据分子束耗散实验求得的数据是一致的[90]，在文献[90]中，还发现 $Ar(^3P_{0,2})$从玻璃表面反射的概率约为 0.03，在这样的 ε 值下，过

程将在扩散区内进行,同时和放电表面的处理无关。

注意一下按上述方法求得的以及别的作者求得的(表 6-2)电子激发氩的扩散系数 D^* 和在氩中氩的自扩散系数值是不同的。为了确定激发物种在本身气体中的扩散系数,一般可这样进行:先假定调节系数 $\varepsilon=1$,这就可能计算出扩散系数了。其实,ε 可以不同于 1,而减活速率常数就将保留扩散项。在这种情况下决定 ε 和 D^* 时,就会导致相当大的误差,所以对 D^* 作理论上的评估将是有意义的。

扩散系数 D^* 不大可能和 $Ar(^3P_2)$ 与 $Ar(^1S_0)$ 之间的激发共振转移有关。例如,利用这一假定就可以说在文献[86]中引入的对扩散系数的评估,就是利用了合理的气体动力学项(这时显然考虑到了交换的排斥作用)才明显提高实验值的。注意到在文献[91]的计算中,也给出了和漫散的实验数据上限值相应的值。在文献[92]中说明的渐近方法的范围内计算扩散系数时,考虑到偶数和非偶数状态项的分裂 Δ 所引起的一定的激发转移,将取决于 $Ar(^3P_2)$ 中 s 电子的激发,因此,对等于 2、1 和 0 的 Ω 项(整个角动量在分子轴上的投影)可以不作区分。对 Δ,利用取自文献[155]的 $Ar(^1S_0)$ 和 $Ar(^3P_2)$ 的波函数的参数,即可得

$$\Delta = 0.44R^{3.884}(1-2.24R^{-1})\exp(-1.625R) \tag{6-41}$$

式中:R——算成原子单位的原子间的距离。

在文献[4]中指出,如果激发转移加倍的截面超过了弹性散射的扩散截面,那么,在扩散系数的表示式中就应该代入加倍的激发转移截面 $2\sigma_{exci,tr}$。这样,因为进行激发转移的半径超过气体动力学的参数,在计算 $2\sigma_{exci,tr}$ 时就可以忽略以原子的位能相互作用为条件的轨迹的失真。结果是按照文献[93]可获得

$$2\sigma_{exci,tr} = \pi R_0^2 \tag{6-42}$$

其中 R_0 可由方程式

$$\frac{1}{v_{rel}}\sqrt{\frac{\pi R_0}{2\gamma}}\Delta R_0 = 0.28 \tag{6-43}$$

求得。其中 v_{rel} 为相对速率;$\gamma=1.625$。

因为 R_0(对数值)稍和相对速率 v_{rel} 有关,一般可以取代由 Maxwell 分布求得的平均值,在 $\sigma_{exit,tr}$ 中代入 $v_{rel}=\sqrt{8KT/\pi\mu}$ 时求得的平均值。

计算结果,获得 300 K 时的 $2\sigma_{excit,tr}=1.2\times10^{-14}\ cm^2$,133 Pa 时的扩散系数值等于 43 cm^2/s。在弹性通道内的交换排斥作用可以使 $2\sigma_{excit,tr}$ 下降大概 10%,并相应地把 D^* 提高到 48 cm^2/s。电子激发氩($^3P_2$)在氩($^1S_2$)中的扩散系数 D^* 的计算值和实验求得的相当一致[78]。另外,还计算了所有处于亚稳态 nP^5、$^2P_{3/2}$ 和 S_2 的惰性气体原子在本身气体中的扩散系数,实验及理论的扩散系数值列于表 6-3 中[94]。

注意到现在实际上还不能解释电子激发物种多相减活的微观机理,唯一的例外是亚稳态原子在金属表面上多相减活的研究。例如,在文献[95]中已经指出,激

发物种的能量是将电子从金属撞出时消耗的。注意到甚至在这样的情况下,也必须使激发的能量超过金属的脱出功。这对没有承受很大能量的稀有气体的亚稳原子,一般说来是正确的。但是,对其他电子激发物种,例如,单态氧来说就完全没有这种必要了。在非金属上的减活机理,迄今还未见报道。

表 6-3　惰性气体 X 的激发原子在本身气体中于 133 Pa 压力下的扩散系数

T/K	扩散系数/(cm^2/s)			
	Ne	Ar	Kr	Xe
77	18.2	4.0	2.5	1.5
77	37.5	9.4	7.1	2.7
77	15.4	—	—	—
77	14±3	2.1±4	—	—
77	16	—	—	—
300	146.1	43.3	24.5	16.2
300	430.0	143.5	77.6	44.3
300	120±10	67.5	30±1.5	13±1
300	200±20	45±4	20.3	16
300	150	54	—	—
300	165±30	54±6	—	—
300	170±10	48±6	—	—
300	171	52±5	—	—
300	—	48±5	—	—
300	—	56±3	—	—
300	—	45±3	—	—

对氩$^3P_2$ 在石英上的减活,假定有三种可能的通道。

第一种通道和能量从氩向激子转移有关。在文献[96]中已经指出,激子和位于 11.6 eV 范围内的石英的吸收光带相适应,其值十分接近于氩$^3P_2$ 的能量。激子的产生是和 SiO_2 中位于 Si—O—Si 平面中同时又垂直指向 3S 轨道上 Si—Si 轴的低 p_y 轨道中氧的激发有关。

Ar($^3P_2$)在石英上多相减活的另一个通道是和$^3P_2$ 以及$^3P_1$ 能级之间发生小小劈裂、随之在基态中发生禁阻转移联系在一起的。应该注意到,在氩的物理吸附时,$^3P_2$ 和$^3P_1$ 的能级有可能有效地混合,因此,这个减活通道乃是最可能的一个。

第三种减活通道和氩的激发原子的大能量有关。这样的能量实际上可以抓住任何化学键使之断裂;同时也不排除亚稳氩"化学"失活的可能性。不久以前,还发现吸附在 Ni(111)上的甲烷,不断地用激发的 Ar 轰击时可以解离[97],关于这方面的详情可参阅本书第四章第二节。

在一般情况下,这三种减活通道都可能在工作。但目前既没有对不同可能机理做过详细的理论评估,也缺乏可以对多相减活的微观机理加以细分的实验数据。

二、氮 $A^3\Sigma_u^+$ 在石英和镍上的减活

对不同电子状态的氮原子和分子参与的过程进行研究，对物理化学上的不平衡过程，特别是对大气上层的大气化学具有重要意义。例如，Lin 和 Kauffman[98] 曾经指出以下的反应

$$N(^2D)+O_2 \longrightarrow NO+O$$

乃是大气上层的 NO 源。

已有大量工作对所谓的“活性”氮，也就是穿越放电“弛过的”氮[99] 进行过研究。氮原子在再结合时会接着发出黄色的光。这主要取决于第一正体系 $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ 振动能级（$0\leqslant v\leqslant 12$）的选择布居。氮的位能曲线列举于图 6-9 中。对辐射转移（$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$）动力学的仔细研究，以及对许多文献报道的分析，Capmpbell 和 Trush[100] 才有可能假定氮的余辉机理。曾经指出过，由于三阶再结合反应的结果，激发状态将被充满。对氮 $A^3\Sigma_u^+$ 的反应性能研究是很有意义的，因为这种电子状态根据不同的数据有约 2～3 s 很长的寿命[101～102]。早在 1960 年，在 Harteck 等的工作中[71,72]，在许多金属 Ni、Ag、Co、Cu 表面上原子多相再结合时，已发现过电子激发的氮分子，而且还详细描述了实验方法和由作者假定的发光机理。

前苏联化学物理研究所的科学工作者在更广泛的研究范围内重复了这些实验。发现了在 Ni、Cu 和 Ag 的表面上可以生成 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$，而在 Mo 和 W 上则没有。这可能和在这些表面上易于生成强结合的表面氮化物有关[103]。而且还注意到生成氮的电子激发状态的过程，原则上对实验条件非常敏感，同时在镍表面上甚至生成不易再生的最强的 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 源。

现在对不同表面为何能使分子激发成电子激发状态还完全不清楚，只可能假定，如果原子多相再结合放热过程的热量已足以使分子生成电子激发状态，那么，分子的收率既可以取决于原子再结合的速率和激发分子在表面上的寿命，也可以取决于它们的减活速率。

文献中已有两个研究小组报道了 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的多相减活工作。在由 Vidaud 发表的工作中[104,105]，测定了 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 在 pyrex 和铂上的电子能量的调节系数：$\varepsilon_{pyr}=3\times10^{-5}$ 和 $\varepsilon_{Pt}=3\times10^{-3}$。和这个工作不同，Setser[106,107] 研究了亚稳氮在不同表面上的多相减活，并得出了如下结论：$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的调节系数总是接近于 1。

这些工作的如此不同的结果，令人不得不借助新的方法对氮 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的多相减活再作一番研究，以分析不同作者所得结果差别的缘由。

实验在流动装置上进行（图 6-5），氩气流径由恒定流放电通过，这可作为 $^3P_{0,2}$ 状态的氩原子源。在连接氩的放电出口处充满了氮气，氩原子 $^3P_{0,2}$ 把能量转移给氮分子并将其转化为 $C^3\Pi_u$ 状态。由于允许的辐射转移：$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ 的结果，由 $C^3\Pi_u$ 状态生成了亚稳态的氮分子。因为氩原子 $^3P_{0,2}$ 通过氮分子而减

活的截面几乎是气相动力学的[106,108]，同时，辐射转移（C→B→A）的寿命又很短，所以可以假定，分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$能在放电附近处生成。在放电管末端又有直径为 0.25 cm、长度为 3 cm 的细毛管，这就有可能消除氮分子在放电时由于反扩散的作用而遭到冲击。

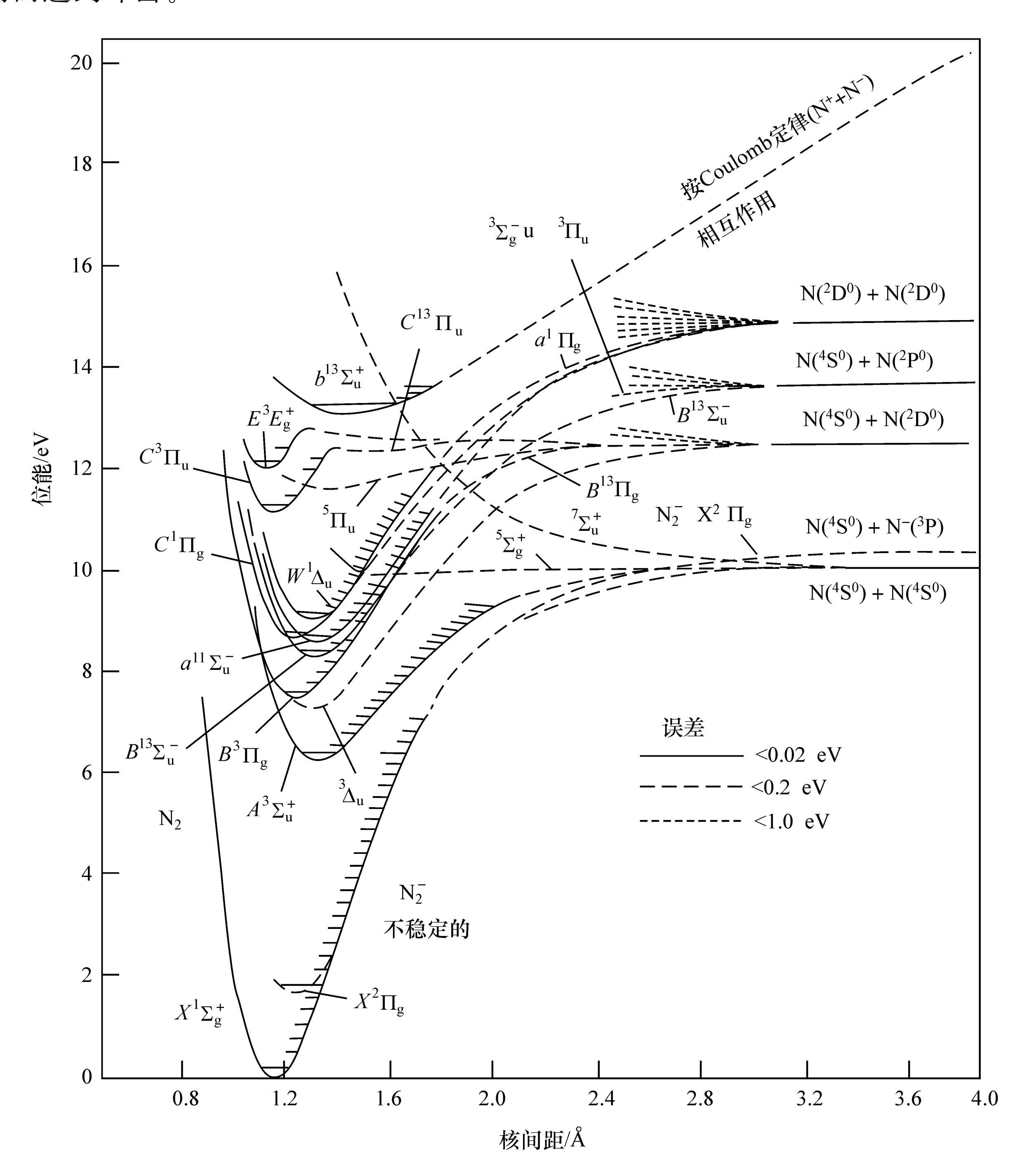


图 6-9　N_2 的位能曲线图

实验在 100～800 Pa 的范围内进行，这时对氩气流的氮的消耗比为 1/3～1/10，气流速率从 2m/s 增大至 20m/s，并以大约 250 V 恒定的电压加入放电器电极上，这时氩中的放电电流约为 0.6 mA。与 Sester 以及 Vidard 的方法[104～107]不同，这里利用了可移动的放电器以提高检测的灵敏度，而亚稳态氮的浓度则借助通过 NO 分子从与 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$转移电子激发能量有关的互换发光进行测定，最后再

把少量 NO($p\approx1$ Pa)直接引入记录比色皿中。在光学滴定的过程中,所包含的体系可列出如下

$$N_2(A^3\Sigma_u^+)_{\nu=0,1}+NO(X_\Pi^2)\longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+NO(A^2\Sigma^+)$$

$$NO(A^2\Sigma^+)\longrightarrow NO(X_\Pi^2)+h\nu(\gamma\text{—转移},200\sim300\text{nm})$$

体系中氩、氮和 NO 的能级列于图 6－10 中。

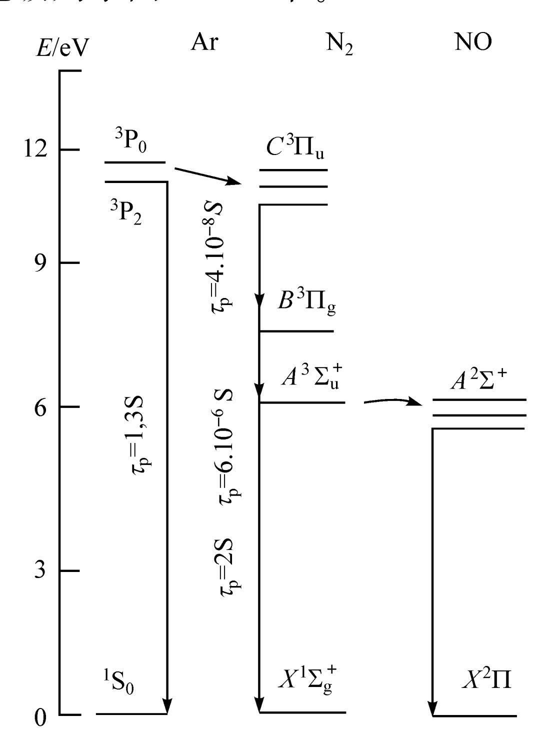


图 6－10　Ar、N_2 和 NO 的能级图

因为 $N_2(A^3\Sigma_u^+)_{\nu=0,1}$ 用 NO 减活过程的截面近似于气体动力学的[87],而 γ-转移的辐射时间很短,所以可以认为,γ-转移的强度和亚稳态分子氮的浓度成正比。NO 的转移截面的光谱列于图 6－11 中,同时,在 200～300 nm 范围内,用两台光谱仪 MDP-3 和 FEY-39 进行记录。实验指出,γ-转移的辐射光谱和 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$的浓度变化无关。为了记录亚稳态氮,这就有可能选择最强的转移

$$NO(A^3\Sigma^+)_{\nu'=0}\longrightarrow NO(X_\Pi^2)_{\nu''=2(\lambda=247\ \text{nm})}$$

表征亚稳态氮浓度的信号 $\lambda=247$ nm 的绝对强度的对数,于不同压力和气流速度下与放电器和记录比色皿距离之间的关系,可用图 6－12 表示出来。由图 6－12可以明显地看出,有两个不同的 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的减压动力学区域。现在先来观察一下图 6－12 中指出的位于 n^* 上部的信号强度的区域,在图 6－13 中的这个区域,列出了记录信号($\lambda=247$ nm)与反应器中分子氮 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$存在时间 $t=x/\bar{\nu}$ 的关系,式中 x 为从亚稳态分子源至记录比色皿之间的距离;$\bar{\nu}$ 为按气流速度截面记录的平均值。由图 6－13 可见,由三个数量级组成的宽浓度范围内,$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的减压服从于一级规律,有效速率常数 k_{eff} 与 p(p 为反应器中氩和氮的总压力)的关系表示在图 6－14 中。由图 6－14 可见,亚稳氮的多相减活在扩散区域内进行,这是因为减活的有效速率常数和气流速度无关。由 k_{eff} 和 $1/p$ 的关系,可以求得

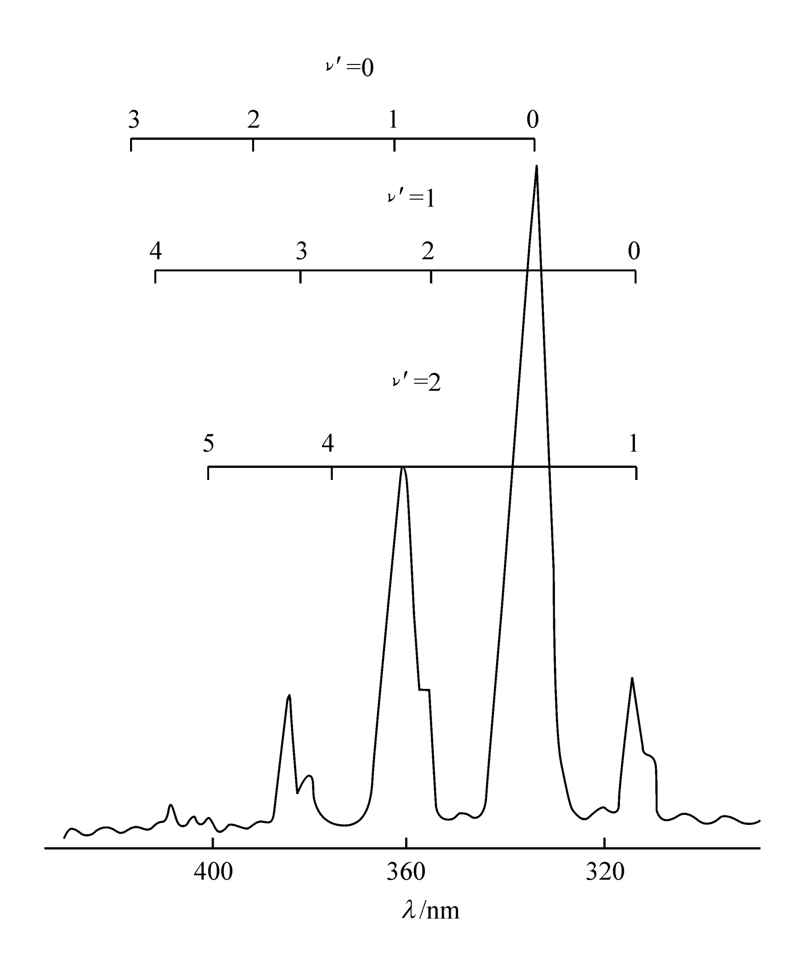


图 6－11　NO γ-转移的辐射光谱图

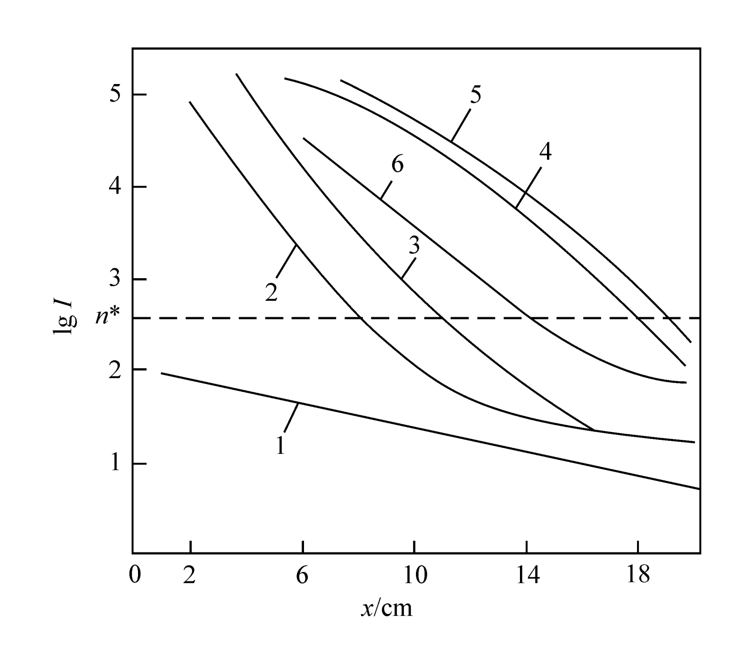


图 6－12　$N_2(A^3\Sigma_u^+)$在石英反应管中减活的动力学曲线

1. 150 Pa; u=2.1 m/s; 2. 140 Pa; u=8.4 m/s

3. 150 Pa; u=9.4 m/s; 4. 140 Pa; u=17 m/s

5. 550 Pa; u=4.9 m/s; 6. 110 Pa; u=2.2 m/s

133 Pa 时的值 $D^* =(154\pm6)\ \mathrm{cm^2/s}$。文献[26]的评估指出，在所述条件下，轴向扩散可以忽略不计，这一事实支持了在测定的误差范围内于 $p=14\times10^2$ Pa 时，k_{eff}

也不存在和气流速度的关系。

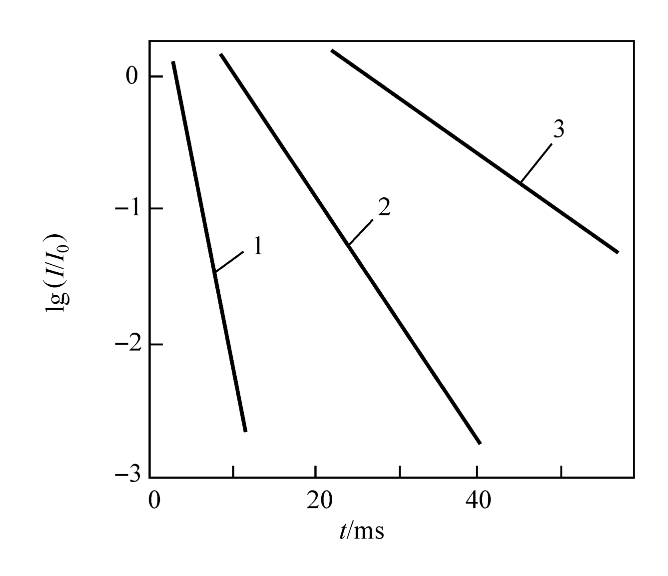


图 6－13　$\lg I^* \geqslant n^*$ 时，信号的相对强度（λ≈247 nm）的对数和 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 反应器中存在时间的关系

1. 1.4×10^2 Pa；2. 5.5×10^2 Pa；3. 11×10^2 Pa

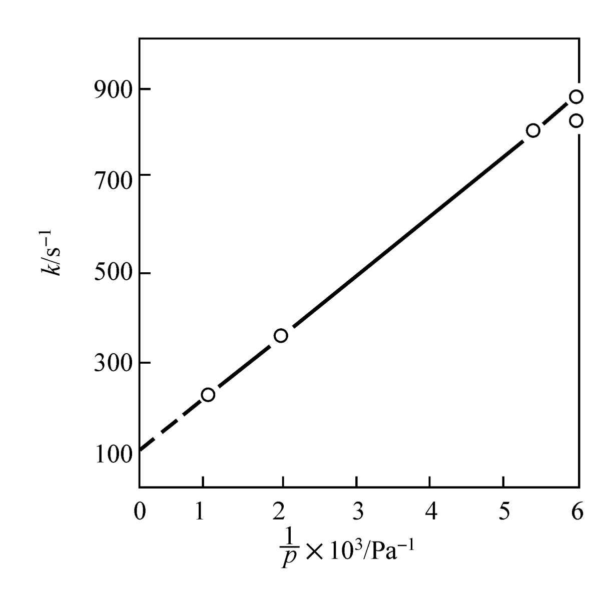


图 6－14　$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 有效减活速率常数与 $1/p$ 的关系

在浓度低于 n^* 范围内（图 6－12，）$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的有效减活速率常数 k_{eff} 的值，在 $p=1.5\times10^2$ Pa 和速率 $v=2.1$ m/s 时，信号强度正是在最小的范围内，约等于 21 s^{-1}，因此认为，在这一区域内均相的减活可以略去不计，而可按

$$\frac{\varepsilon\bar{v}_{(-1)}}{2r} = t'\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \tag{6-44}$$

计算调节系数。其中，$\bar{v}_{(-1)}$ 为分子的平均热速度；r 为反应器的半径；n, n_0 分别为激发分子的浓度。

求得的 ε 值约等于 7×10^{-4}。

现在来讨论一下获得的 ε 值。对第一个 $n>n^*$ 的区域，当亚稳氮的浓度变动范围很大时，可以观察到减活速率常数和压力倒数之间有线性关系，此外，计算得到的 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 的扩散系数和在文献[99]中求得的也很一致。由上述算得的扩散系数正如应该的那样，和按照 $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ 在氦和氩中在所有自 77 K 至 500 K 的温度范围内所希望的扩散系数相同。D^* 值也可以由文献[99]算出，所得的值也和在上述条件 $k_{eff}\sim r^2$ 下求得的相一致，其中 r^2 不同于有些工作中的，大了 2 倍。在文献[103]中，对 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 在分子氧和 NO 上减活过程中获得的减活速率常数则也和文献[102]中已有的数据相一致。

所有上述事实证明了第一区域内的真实性，因此，可以认为在 $n>n^*$ 时，与亚稳氮多相减活一起，还有速率扩散常数，即得到了和 Sester 工作同样的结果，按式（6－44）评估电子能的调节系数时，考虑到实验上的误差，给出的值 ε>0.5。

在 $n>n^*$ 的第二个区域内，如果保持和第一种情况中相同的有效减活速率常数，在流体速率降低一个量级时，截面的强度就应该下降 19 个量级，同时，它大概

就要减小 100 倍。在 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$的浓度低于 n^* 时，减活速率常数将随浓度下降而减小，同时达到了上述的实验值 21 s^{-1}。这就和 $\varepsilon=7\times10^{-4}$ 相当。也就是说，在第二个区域内，和 Vidaud 工作的结果有很好的一致性[104,105]。还要注意到，因为在减活速率常数 k_{eff} 中可以引入均相过程的贡献，所以 $\varepsilon\leqslant7\times10^{-4}$，这就和文献[104，105]的数据更加一致了。

联系到不希望获得的结果，这里试图说明一下，是不是在第二个区域内不能记录属于“寄生性”的，即有条件的付过程的信号。为了这个目的，对发生“寄生”信号的原因进行了分析。包括假定有关记录比色皿为放电辐照的直接“漏光”，以及在紫外辐照放电作用下，氮可能的解离和在以后的氮原子又均相再结合生成 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$。由于以下过程

$$N_2(A^3\Sigma_u^+)+Ar(^3P_{0,2})\longrightarrow2N+Ar$$

或

$$N_2+Ar(^3P_{0,2})\longrightarrow2N+Ar$$

还可能使分子氮解离等。分析指出，在上述列举的诸多原因中，没有一个可以说明上述观察到的 ε 和气相中亚稳态氮浓度的关系的。

在上述实验条件下，对亚稳氮最高浓度进行评估以及测定 n^* 是很有意义的。知道了两个 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$分子相互作用时均相减活过程的速率常数[$k=2.6\times10^{-10}$ cm^3/(分子·s)][109]，同时认为，这一过程于压力 10^2 Pa 时，对有效速率常数的误差不超过实验误差 5%，这就可以评估在该条件下亚稳氮的最高浓度 n_{max} 3，指出 $n_{max}\leqslant10^{10}$ cm^{-3}。这和 Setser 在类似条件下实验求得的值相符。由图 6－12 在 $p=10^2$ Pa时可以找到 $n^*\leqslant10^8$ cm^{-3}。

由石英表面获得的结果类似于由镍表面获得的。在镍的情况下，调节系数 $\varepsilon\approx5\times10^{-4}$，这个值并不奇怪，因为在镍的情况下，它的表面是强烈氧化的，可以和石英的相类似。

以上介绍了亚稳氮减活可能的动力学机理的整个系列，并推导出了与激发分子浓度的关系[103]。所有这些机理在颇大程度上是假设性的，所以没有在这里引用，只是确定了电子激发氮分子多相减活的动力学机理与其在气相中浓度的关系，而且现在还难于解释，需要作进一步的研究。

三、单态氧的减活

单态氧包括相对于基态 $X^3\Sigma_g^-$ 的两个表示成 $a^1\Delta_g$ 和 $e^1\Sigma_g^+$ 的亚稳态。$O_2(^1\Delta_g)$的电子能量等于 0.977 eV，该亚稳态的寿命为 64.6 min[110]。第二个亚稳态 $O_2(^1\Sigma_g^+)$的电子能量等于 1.626 eV，辐射寿命为 12 s[111]。在图 6－15 中给出了氧的位能曲线，相应于 $a^1\Delta_g\rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 转移的光带体系，称为大气光带。

这些状态都有相当长的寿命，这就为详细研究单态氧的反应性能提供了可能性。它们在气相、液相和固相中的反应性能已有许多研究[112～114]，并且已很好研究

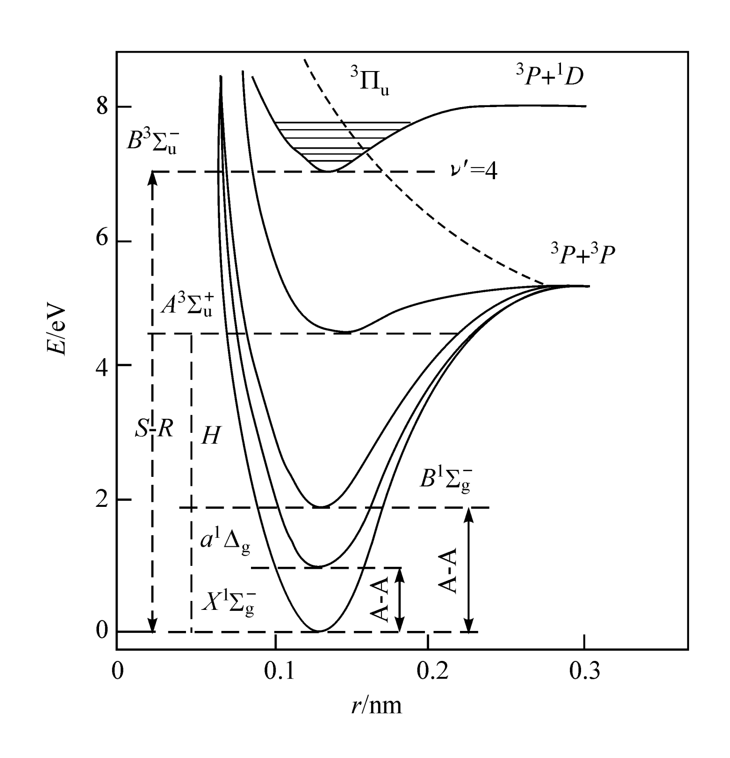


图 6-15　O_2 的位能曲线

S-R. Schumann-Longnet 光带；H. Helzberg 光带；

A-A. 大气光带

过单态氧的气相减活[62]以及和能辐射光的分子进行电子交换能量的过程[115]。特别是单态氧和碘之间的能量交换，主要是由碘激光产生的。

现在研究在多相催化过程中有单态氧参加的工作还不多。已有其和吸附在氧化硅上多原子有机分子反应的报道[116]。在文献[117,118]中，已注意到和组成复杂的催化剂接触时能生成单态氧。在 Vradimerova、Rufov 和 Krylov 的工作中[118]，获得了有关在 MgO 上提高单态氧吸附能力的数据。

1973 年，前苏联化学物理研究所的工作者曾提出过这样的假定：氧的电子激发形式可能会在催化氧化反应中起特别的作用[119]。

联系到这点，氧乃是化学上很活泼的分子，而单态氧的反应性能，在催化和吸附过程中的作用实际上尚未作过研究，所以必须研究它和固体表面相互作用时如何分成反应和减活通道的。为此，应该研究单态氧的多相减活作用。迄今实际上没有关于单态氧多相减活的实验数据。然而联系到在许多情况下有单态氧参与的气相过程的研究，那么，已经获得过它的电子能量在玻璃、Pyrex[120～123]、不锈钢[124]、表面洁净的金以及吸附 HCl 层的金上的[125]的调节数据。另外，还有可以作为定性数据的关于单态氧及铜表面上的减活[126]。

另外，在上述所有表面上还对单态氧 $^1\Delta_g$ 的调节系数做过系统的研究。研究了减活速率与温度、压力、在表面上有多种吸附气体之间的关系，以及研究了单态氧在有氧参与的催化反应进行中的减活[127]。

研究单态氧多相减活的主要问题和记录其浓度有关。$^1\Delta_g$ 状态的氧，一方面有很长的辐射寿命，易于用它进行工作，因为这时实际上已是可用稳定分子；另一

方面,利用最直接的光学方法来记录它的浓度又很困难。由于允许的电子转移的寿命一般为 $10^{-6}\sim10^{-8}$ s,而单态氧的辐射寿命大约为 4000 s,光学转移 $^1\Delta_g\rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 的强度要比一般的低 10~12 个数量级。此外,所述转移的波长约为 1.27 MKM,即位于近红外区域,在这个区域内,接受辐射只有最小的灵敏度。

$O_2(^1\Delta_g)$ 的记录使用了各种各样的方法:热探针[128,129]、光学顺磁(ESR)[130,131]、光电光谱[132]以及光离子法[132]。应该注意到,所有上述方法的灵敏度都是不高的,而且在用于研究单态氧的多相减活时又相当复杂。

最直接的,虽然不算太灵敏的记录单态氧的方法是电子转移:$^1\Delta_g\rightarrow X\,^3\Sigma_g^-$ 的光带(0,0)光度测定,即在上述工作中使用的方法。

正如已经注意到的,在单态氧这一名称下,一般应理解为两种亚稳态 $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^-$。由于体系 $^1\Sigma_g^+\rightarrow X^3\Sigma_g^-$ (00)在 760 mm 处有足够的强度,这种状态的单态氧就很容易记录。除此之外,特别重要的是在压力之下,两个成 $^1\Delta_g$ 状态的氧分子相互撞碰的概率不大,这就可以按反应

$$O_2(^1\Delta_g)+O_2(^1\Delta_g)\longrightarrow 2O_2(X\,^3\Sigma_g^-)+h\nu$$

在 634 nm 和 703 nm 范围内进行光辐射,这个方法同样可以用来记录单态氧。

一般说来,单态氧源属于微波放电,在其产物中只含有约 10%的 $O_2(^1\Delta_g)$和约 0.1%的 $^1\Sigma_g^+$,今后凡是提到单态氧时,都可以了解为处于 $O_2(^1\Delta_g)$状态下的氧。

测定可在流动装置上进行。该装置见图 6-16。气流速度可从 1 m/s 变化至 5 m/s。纯度提高了的氧在压力 66~930 Pa 下经由作为 $O_2(^1\Delta_g)$源的微波放电器 8 通过,微波放电时还产生相当量的氧原子,为了减少气流中氧原子的浓度而不显著改变单态氧的浓度,配上了由不同金属圆筒组成的催化"嵌入物"a。已经观察到,如果在通入反应器的径路上,为了放电装入钼箔管 9,那么,原子浓度就可以降低一个数量级,而单态氧浓度实际上不发生变化。原子的浓度可借助 NO 的光学滴定来确定。前者是附加在记录比色皿 6 之中的,氧原子的检测则根据是否出现黄绿色来确定[133]。

反应器是直径为 1.6 cm 的玻璃管,其中装有借助磁力可移动的被研究材料的样品。在反应器出口,根据 1.27 MKM 范围内记录的光来测定单态氧浓度。辐射则通过由直径为 20 cm、内部涂有可提高弱光强度的铝镜玻璃球,并和由苏联科学院化学物理研究所研制的光衍射强烈的光谱仪以及滤光器组合而成的光学系统来吸收[125],而且用特制的光电二极管进行记录。测得的光强度和单态氧的浓度成正比,放电稳定的产物分析则借助单极质谱仪 APDM-1。已经确认在放电中生成的主要混合物为 NO,其浓度约为 1%。

调节系数值测定的范围位于 $10^{-6}\sim10^{-1}$ 之间,其下限值是在体系压力不太稳定的情况下测得的,而上限值则是在激发分子向样品呈扩散时测得的。在研究调节系数的温度关系和吸附分子对其影响以及在催化氧化反应进行中研究单态氧的多相减活时,还加入了等温量热计。

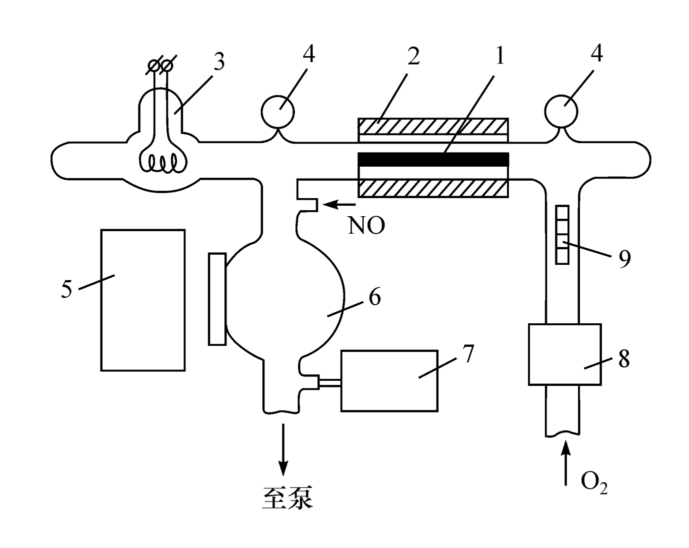


图 6－16 研究单态氧减活的装置图

1. 被研究的样品；2. 炉子；3. 沉积铂膜的装置；4. 测压计；

5. 记录组元；6. 记录比色皿；7. 质谱仪；8. 微波放电器；

9. 由钼箔组成的管

$O_2(^1\Delta_g)$电子能量的调节系数用类似于圆筒形反应器和同轴圆筒型反应器的方法测定。催化剂采用易于装入由金属箔组成的反应管管壁的形式，也可以采用沿反应器轴向分布的芯体或狭带的形式。被研究的样品通过机械清理和由放电器的气体气流处理。已经确认，径向和轴向分子的扩散可以略去不计。由于为了测定调节系数，利用了适用于动力学区域的表示式

$$\varepsilon = 4Vk/\bar{v}S \tag{6-45}$$

式中：V——单位长度反应管的体积；

k——$O_2(^1\Delta_g)$的减活速率常数，由实验测定的光强度 I 和气体接触时间的关系决定；

$\bar{v}$——分子的平均热速率；

S——单位长度装入的面积。

所得结果列于表 6－4 中。

表 6－4 298 K 时单态氧在不同表面上的调节系数

表面材料	调节系数	表面材料	调节系数
玻璃	4.4×10^{-5}	硅	7.3×10^{-4}
铝	5.9×10^{-5}	铜	8.5×10^{-4}
钛	6.5×10^{-5}	镍	2.7×10^{-3}
钼	8.0×10^{-5}	铁	4.4×10^{-3}
铌	1.2×10^{-4}	银	1.1×10^{-2}
铂(线)	4.0×10^{-4}	石英	7.4×10^{-3}
		金	1.8×10^{-3}

应该注意到，由不同实验获得的单态氧在银和铜上的减活速率常数大概可相差 50%，而在氧化硅上，则随时间缓慢增加。在玻璃上的 ε 值，其大小和以往求得

的相当一致[120～123,128]，而定性的结果[126]，除了铁之外，也和上述的符合。已经注意到了在铁上[126]的减活很弱。

这里研究的对象范围很广，但不能认为，在最活性的银上，调节系数实际上已超过由最不活性的钼所获得的值，理由如下：①测定仅在定温下进行；②被研究的表面，由于实验条件不同，常处于氧原子和相应的分子氧气流中，所以在很大程度上是氧化了的。

1. $O_2(^1\Delta_g)$在石英和铂上的减活

为了说明单态氧多相减活的机理，必须拥有关于调节系数的温度关系的资料，这在文献中一般说来还没有。

选择铂作为详细研究的对象，首先是由于这种材料对氧来说有很高的稳定性，可以保证实验结果有很好的重复性；第二，铂的活性在大多数氧化-还原反应中可以作为催化剂。单态氧在石英上的多相减活研究结果之所以感兴趣，除了本身的特点之外，还和用以研究的反应器也是由石英制成的有关。图 6-17 给出了石英上调节系数 ε 于压力 66.5 Pa 时与温度的关系。当温度从 523 K 变化至 828 K 时，这一关系可以写成如下的表示式

$$\varepsilon_{SiO_2} = (7.4 \pm 0.5) \times 10^{-3} \exp\left[\frac{-(18.5 \pm 1)}{RT}\right] \quad (6-46)$$

低于 523 K 时，调节系数就很小，以至于无法测量，然而在该温度范围内，ε 随温度下降而减小的趋势保持不变。

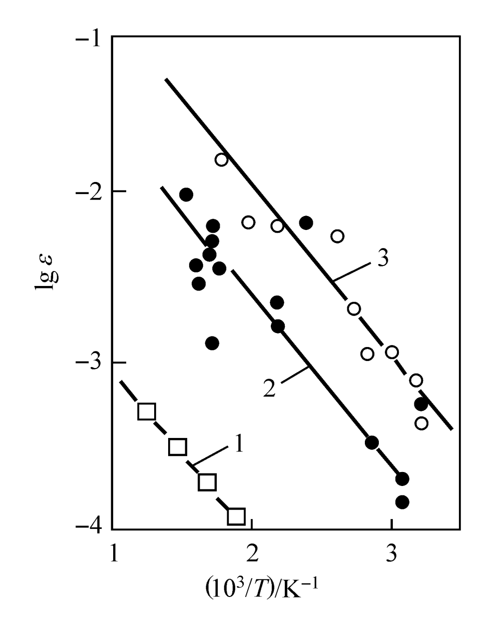


图 6-17　单态氧($^1\Delta_g$)在不同样品上调节系数与温度的关系

1. 石英；2. 铂丝；3. 沉积的铂膜

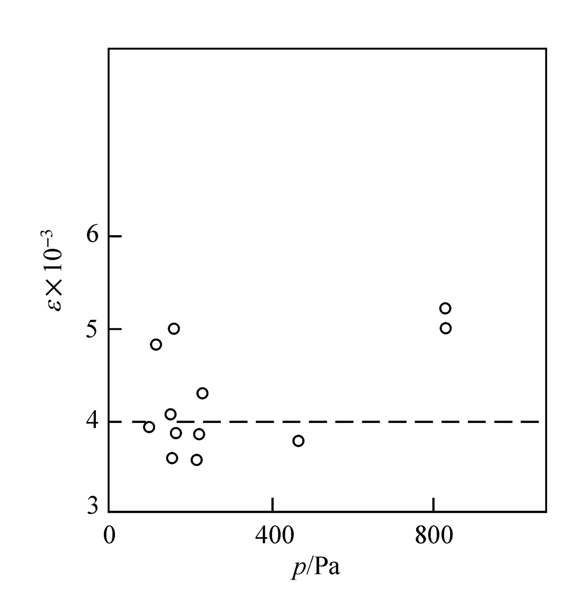


图 6-18　523 K 时单态氧在 Pt 丝上的调节系数 ε 和压力的关系

每个点相当于一次实验值

为了研究单态氧在铂上的减活，利用了两种样品，块状铂和铂膜。块状铂是由直径为 0.05 cm 铂丝圈成，总几何面积为 34 cm^2。

铂先在空气中于 1273 K 灼烧，然后在 873 K 反应器中于 10^{-3} Pa 开始抽真空，最后在氧气流中进行净化。铂按上述处理之后，调节系数 ε 的结果的重复性示于图 6－18 中。在 523 K 时，ε 值从实验至实验的变化大约为 50%，因为测定调节系数的误差约为 10%。观察到的漫散的 ε 值和铂表面性质的不重复有关，可以认为，氧压从 0.6×10^{2} Pa 变化至 9×10^{2} Pa 时，ε 和压力就没有关系了。

在 Pt 丝上，于 293～583 K 温度范围内（图 6－17），单态氧的调节系数 ε 与温度关系测得的结果可表示成

$$\varepsilon_{Pt(Wire)} = (0.25 \pm 0.2)\exp\left[-\frac{(17.6 \pm 2)}{RT}\right] \qquad (6-47)$$

干冰（196 K）温度下调节系数 ε 很小，无法测定。但石英上调节系数 ε 则随温度下降而减小的趋势不变。

还研究过 $O_2(^1\Delta_g)$ 在喷涂于可动石英桿上的 Pt 膜上的多相减活过程。因为桿比反应器长，喷涂铂膜的部分位于反应器中央并不能改变气体的流动条件，在这种情况下，于压力 4×10^{2} Pa 时在 293～503 K 的温度范围内，测得的 ε 和温度的关系可以很好用公式

$$\varepsilon_{Pt(Film)} = (1.65 \pm 0.2)\exp\left[-\frac{(21.0 \pm 2)}{RT}\right] \qquad (6-48)$$

表示。

比较一下单态氧在 Pt 丝和 Pt 膜上减活的结果可以看出，过程的活化能实际上是相等的，而指数前因子可以相差 7 倍。因此，可以说膜在单态氧的减活方面更加活性。这最可能和铂膜的几何表面有关。它实际上小于真实的表面。可见，这种情况可以用来解释指数前因子高过 1 的提高。

现在还完全不清楚，为什么单态氧在物理化学性质不同的两种材料——铂和石英上的减活过程的 E_a 如此近似。此外，也难以解释调节系数随温度升高而加大与什么有关。以前从未有过电子激发分子多相减活的理论和实验工作。可以假定，在激发分子撞击表面时会导致物理吸附状态，减活将在吸附状态分子的寿命 τ 之内进行。如果在单位时间内能量转移的概率为 w，那么，由于调节系数与乘积 $(w\tau)$ 成正比，就应该随温度而下降。然而单态氧的减活观察到的温度关系恰好与此相反，所以，这个机理并不能用来解释上面的结果。

第二个机理假定在表面上存在能强烈化学吸附激发分子的活性中心，这时化学吸附分子的寿命就相当的长，使减活可按接近于 1 的概率进行。在低温时，这些中心可为化学吸附杂质所占有，随温度的提高，由于脱附的原因，非占有的活性中心就会随之而增多，这样一来，多相减活的速率也就会相应地增大。然而，按照这一机理，活性中心的数目以及因此调节系数就应该和压力有关，这就和上述对单态氧求得的数据相矛盾。当然还可以假定，几乎所有活性中心都被占据，但是低的活化能（21 kJ/mol）又排除了这种可能性。

两种研究过的机理实质上都是纯形式的，但是可以解释已观察到的振动激发分子的多相减活规律性，而把它用于通过固体转移电子能量的过程依然存在问题。

上述实验观察到的调节系数在铂上的差异可能和吸附层的组成对单态氧多相减活的影响有关。吸附层的变化，甚至在常温下也可以取决于放电产物中可用质谱仪自动记录到的杂质，特别是与 NO、CO、H_2O 的量有关。这一结论同样已根据氢、CO 和 H_2O 对单态氢在铂和金上多相减活速率的影响获得的实验结果所证实。

2. $O_2(^1\Delta_g)$在金上的减活

在对表面状态没有任何控制的情况下，很难区分温度和吸附层的变化对调节系数的影响。为了能分别研究这些因素，最方便的是利用金对化学吸附最不活性的表面。以往还没有详细研究过单态氢在金表面上的减活过程。在 Thomas 和 Trush 的工作中[124]，已经注意到在氧气流中加入氯化氢时就能提高 $O_2(^1\Delta_g)$在金膜上的调节系数，这显然和 HCl 在金上的吸附有关。表 6－4 中列出了单态氧在金上的减活数据以及吸附水在这一过程中的影响[82]。

研究单态氧在金上的减活的实验装置示于图 6－19 中，氧气流在压力接近于 10^2 Pa 时，通过用液氮冷冻的冷阱除去其中痕量的水，单态氧则在超高频放电器 2 中产生。为了测定激发氧分子的浓度，则利用结构独特的测温检测仪器 4，它由两根由细钨丝制成的螺旋状丝所组成，其中之一处于气流之中用来测定，第二根则是用作补偿的，后者用玻璃纤维屏蔽并放置在气流之外，可以防止激发分子落在它的表面之上。这两根钨丝被组合进一个电桥中后用恒电流加热至 673 K。超高频放电器用频率为 1.67 Hz 的设备 7 进行调频，并在该频率下用同步的检测器进行检测。由于调频的关系，改善了信号的状态——噪声以及消除了加热元件装置对检测器的干扰。同样还能研究调节系数的温度关系。为了提高调频的深度，放电的功率可调整达 80%。这就使放电可周期性地点火和熄灭。为了提高这一系统放电的稳定性，还利用了辅助的恒定流点燃放电 1。在放电器中生成的氧原子，则借助内壁涂有薄银膜的玻璃管消除。该管可以加热至 623 K，并能将检测器信号提高约 10 倍，根据作者的看法，这和原子多相再结合时形成的单态氧有关，这一结论同样也为单态氧的直接的光谱检测所支持。

关于在原子再结合时形成 $O_2(^1\Delta_g)$状态氧的问题，将在下面做较详细的讨论。

反应器是内径为 2.7 cm 的圆筒形玻璃管，沿轴有一根拉紧的直径为 0.03 cm 和长 11.3 cm 的金丝。在所有实验中，氧压为 2×10^2 Pa，流过速度为平均值，约 0.6 m/s。为了测定单态氧的减活常数，金丝可以用玻璃管封闭，并借助外部磁场进行混合。封闭金丝可以提高单态氧在反应器出口处的信号，从开口时的 I_{min} 提到封闭时的 I_{max}。如果知道气体和样品的接触时间 t，那么，就可以根据公式 $k=t^{-1}\ln(I_{max}/I_{min})$计算出有效速率常数，后者则取决于单态氧在金上的调节系数、反

应器的几何特征以及激发分子至表面的扩散速率。

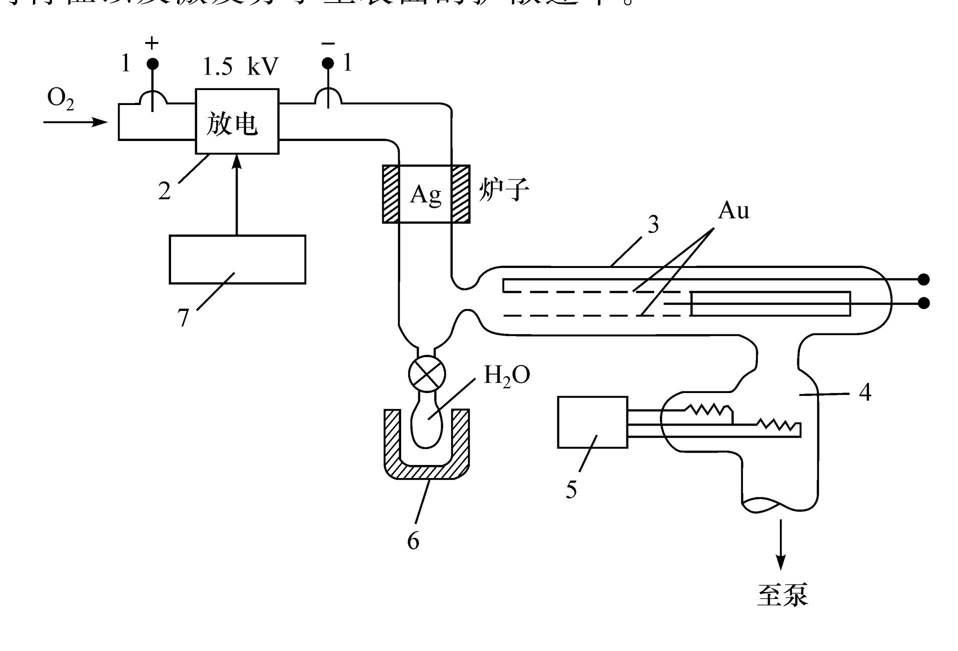


图 6-19 研究单态氧在金上减活的实验装置图

1. 恒电流点燃放电；2. 超高频放电器；3. 反应器；4. 检测器；5. 记录设备；6. 水蒸气源；7. 调整放电的发生设备

为了能根据有效速率常数值来决定 ε，还必须解反应器中的扩散方程。扩散方程的解可采用数值积分法，这时要对圆筒的不同温度建立起 $k=k(\varepsilon)$关系的体系，并从此求出单态氧在金上的调节系数值。看来减活速率常数取决于温度以及样品表面的预处理。图 6-20 给出了样品从室温至更高温度快速加热时速率常数的变化。在 $t=0$ 时，减活速率常数等于 0.75 s^{-1}，而相应的调节系数等于 1.8×10^{-3}，经过 5 min，温度上升到 353 K，速率常数开始增加，这个过程要延续 10～15 min，速率常数达到了 9.5 s^{-1}，而相应的 ε 等于 5×10^{-2}。注意到因为金丝的加热和冷却时间是 30 s，那么，速率常数变化的慢过程和丝的加热并无联系。在 $t=26$ min 关闭加热时金丝进行冷却，但速率常数并没有退回到原来的值，即观察到滞后现象。再一次加热到 353 K（$t=35$ min）时，速率常数也没有发生明显的变化。

因为减活速率常数的滞后行为可以和金丝表面上的污染物脱附相联系，这可以通过在 1073 K 的氧气流中加热 30 min，所述处理可使减活速率常数改变 10 s^{-1}。随着温度的提高，速率常数增加不大（图 6-21）。已经知道[134～136]金在氧气中加热将会形成强烈化学吸附的氧膜，这和加热时钙在其表面上积聚有关，Eley 和 Moore[137]并未发现在金表面上有氧的吸附，其洁净度可通过 Auger 能谱控制。这里使用的金表面是可以化学吸附氧的，减活速率常数 $k=10$ s^{-1}（$\varepsilon\approx0.1$），显然是属于氧化表面的。

在研究氧气流中添加水对单态氧多相减活的影响时，安排了独特的实验（图6-19）。在起始状态（图 6-22），于 $t=0$ 时，减活速率常数等于 9.5 s^{-1}，在氧气流中添加 5%～10%水蒸气时（$t=5$ min），速率常数开始减小，经 20～30 min 达

到了约 1 s^{-1}，这时，调节系数从值 4.3×10^{-2} 下降到了 2×10^{-3}，即 20 倍，停止送入水后，减活速率常数并不改变，以后金丝在干氧气流中于 773 K 加热（t=27.5 min），速率常数退回到了 10 s^{-1}。

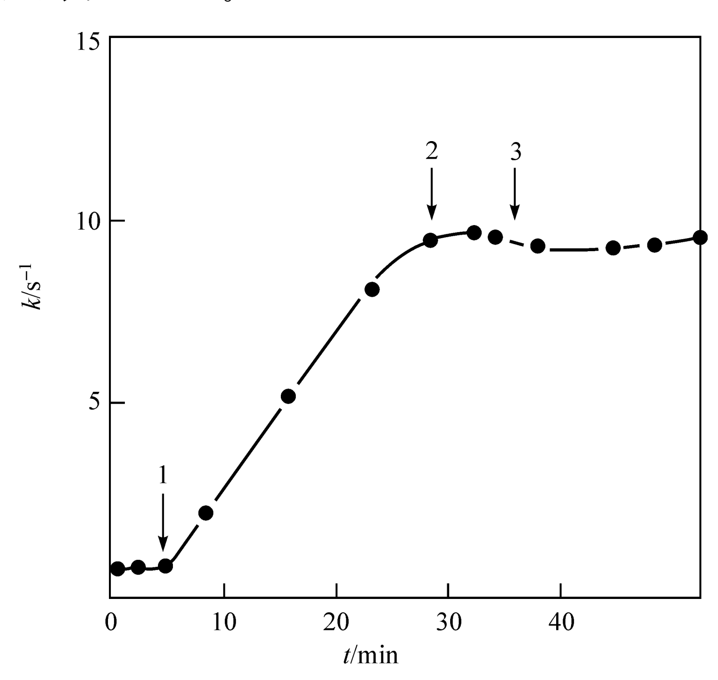


图 6-20 金丝加热和冷却对 $O_2(^1\Delta_g)$减活速率常数的影响

1. t=5 min 加热至 353 K；2. t=26 min 冷却至 298 K；3. t=35 min 加热至 353 K

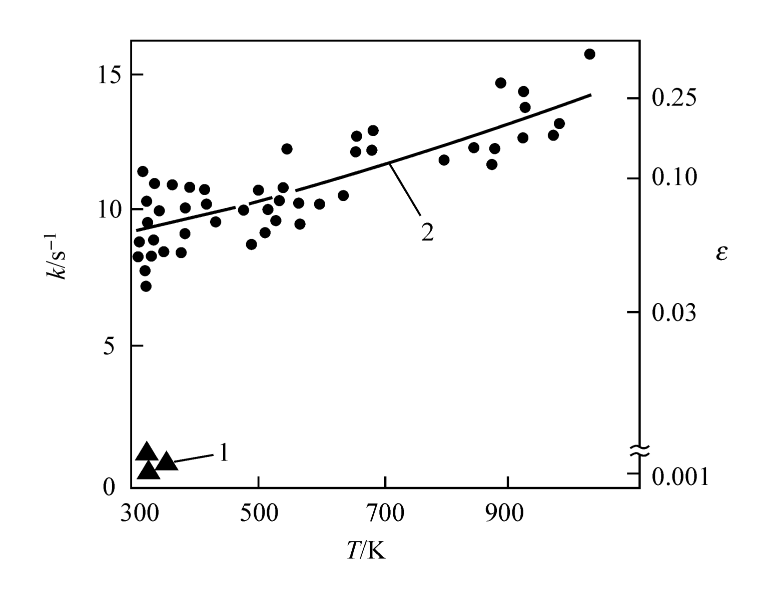


图 6-21 单态氧在金上的减活速率常数和调节系数与温度的关系

1. 热到 1073 K 之前；2. 加热至 1073 K 之后

水对单态氧减活速率常数影响的数据证明了，在金表面上形成强结合的水，在定温下不能脱附。如果假定，调节系数是加和的，即

$$\varepsilon = \varepsilon_{H_2O}\theta_{H_2O} - \varepsilon_{Auo}(1-\theta_{H_2O}) \tag{6-49}$$

式中：ε_{Auo}，ε_{H_2O}——单态氧在氧化金上和在吸附水上的调节系数；

θ_{H_2O}——水的表面覆盖度。

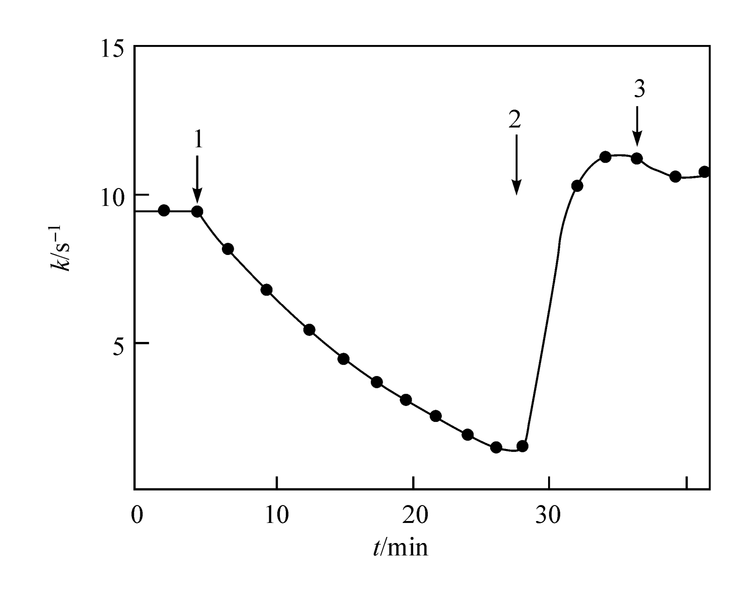


图 6－22　水的吸附和脱附对单态氧 $O_2(^1\Delta_g)$在金上减活速率常数的影响

1. t＝5 min,在氧气流中添加 10％水蒸气;2. t＝27.5 min,金在干氧气中加热至 773 K;

3. t＝3.5 min,冷却至 298 K

那么由吸附 H_2O 降低 20 倍的事实可以得到这时的 $\theta_{H_2O}\approx0.95$。

单态氧在金上的调节系数与温度不强的关系,显然和水的脱附无关,而是取决于随着温度的变化,由于和氧的相互作用,金的表面性质发生了变化;或者,反映出单态氧与氧化金表面相互作用时基元过程有其特点。

水吸附时调节系数强烈变化的原因,显然和单态氧可变的减活机理有关。在洁净的金表面上,当其轨道和单态氧的轨道覆盖时,$O_2(^1\Delta_g)$的能量可能是通过电子导电转移的,吸附的水阻碍了这种覆盖,这时,$O_2(^1\Delta_g)$的能量就将通过水分子和吸附剂的振动转移来实现。

四、在 CO 催化氧化进程中,单态氧在铂上的减活,单态氧的表面减活法(SDSO)

众所周知,单态氧的表面减活速率与温度、吸附层的组成以及表面的物理化学性质有关。激发氧减活的抑制剂可能是吸附的一氧化碳,为了验证这一假定,Shub 等[138]研究了吸附在铂上的一氧化碳对减活速率的影响。除此之外,铂是最好的 CO 氧化的催化剂,而且这个反应的机理已在经过超高真空净化的铂表面上做过研究[139,140],不仅如此,它还是研究单态氧减活感兴趣的可能的反应通道。

CO 在铂上氧化的问题已有很多工作[141,142]。实际上,所有工作的结果已可用来确认这一过程机理中的步骤

$$Z + CO \rightleftharpoons ZCO$$

$$2Z + O_2 \rightleftharpoons 2ZO$$

$$ZO + CO \longrightarrow CO_2 + Z$$

$$ZO + ZCO \longrightarrow 2Z + CO_2$$

式中:Z——表面上的活性中心;

ZO,ZCO——化学吸附的氧和一氧化碳。

没有深入详细地研究过该过程的动力学机理,只是注意到其中的某些特点。反应主要是按碰撞机理进行的,这时,气相中的 CO 和化学吸附的氧进行反应,实际上无需活化能。最近 Ertl 对这样的机理进行了评论[142]。他借助分子束的方法确定了在 CO 氧化时并不存在纯粹的碰撞机理,而是假定一氧化碳是和预吸附状态的化学吸附氧反应的。注意到这个非常重要的并将在以后第七章第一节中还要进一步讨论的催化机理问题,不仅对 CO 的氧化,而且还具有普适性意义。但是在这时所述的情况下并不起重要的作用,因为这样的机理在动力学上是难以识别的。重要的是在 CO 过剩时,氧化过程的速率取决于 CO_2 从表面的脱附,并且因此,在气相中对 CO 和 O_2 给出不同的配比,就可以通过控制方法在表面上对一氧化碳和氧创立起一定的覆盖度。

上述对单态氧减活发现的特点,有可能希望在催化反应进程中根据吸附在表面上气体的组成,原位地连续研究 $O_2(^1\Delta_g)$的多相减活。以单态氧的表面减活为依据,观察催化剂表面状态在反应进程中变化的方法,已被称为单态氧的表面减活(SDSO)法。

氧气流的压力在 10~10^3 Pa 范围内变动,为了消除气流中的放电产物,如氧原子、臭氧和 $O_2(^1\Sigma_g^+)$,利用了装在加热玻璃管中的经微波放电后的银线。反应器为直径 2 cm 的石英管,沿轴带有拉紧的直径为 0.05 cm,长度为 10 cm 的铂线,为了消除由于反应放热而使铂受到温度变化的影响,利用了可自动稳定温度的设备等温热量计。单态氧的浓度用光谱法测定,在反应器进口处掺入一氧化碳。

在图 6-23 中指出了在氧气气流中加入 CO 时,Pt 表面于 423 K 对单态氧的减活影响。在 $t=0$ 时,催化剂处于定温之下,同时,$O_2(^1\Delta_g)$的信号有最大强度,温度升至 423 K($t=t'$)时,信号则有所下降。即增大了单态氧的减活速率(曲线 1),以后在气流中加入少量的一氧化碳($t=t''$)将首先导致在气相中出现可用质谱仪检测到的 CO_2,接着无论是 $O_2(^1\Delta_g)$的信号,还是反应速率(曲线 2)都增大了。

图 6-23 右侧的曲线 1~曲线 4 说明气相中 CO 浓度对函数 $I(t)$和 $r(t)$的影响。$O_2(^1\Delta_g)$的信号和反应速率与气相中 CO 浓度的关系如曲线 5 所示。CO 加入的浓度增到 1%时,$O_2(^1\Delta_g)$的信号和反应速率都呈单值增加函数(曲线 5)。在浓度的虚线部分中,观察到了 $O_2(^1\Delta_g)$信号的振荡。在 CO 浓度从 1%~2%的范围内观察到了 $O_2(^1\Delta_g)$信号以及反应速率的振荡(曲线 3)。这个振荡的周期为 10~100s。通过比较图 6-23 中的曲线 3,可以看出 $O_2(^1\Delta_g)$信号的强度和氧化速率在相反的相中摆动:反应速率的增大相应于单态氧浓度的降低;图 6-23 左侧的虚线部分相应于函数 I 及 γ 的不稳定区域。进一步提高 CO 的浓度超过 2%时,反应速率依然很小,而 $O_2(^1\Delta_g)$信号的强度,却从不稳定体系至反应出口处达到了最大值,以后再增大 CO 浓度也就不再改变了(曲线 4 和曲线 5)。

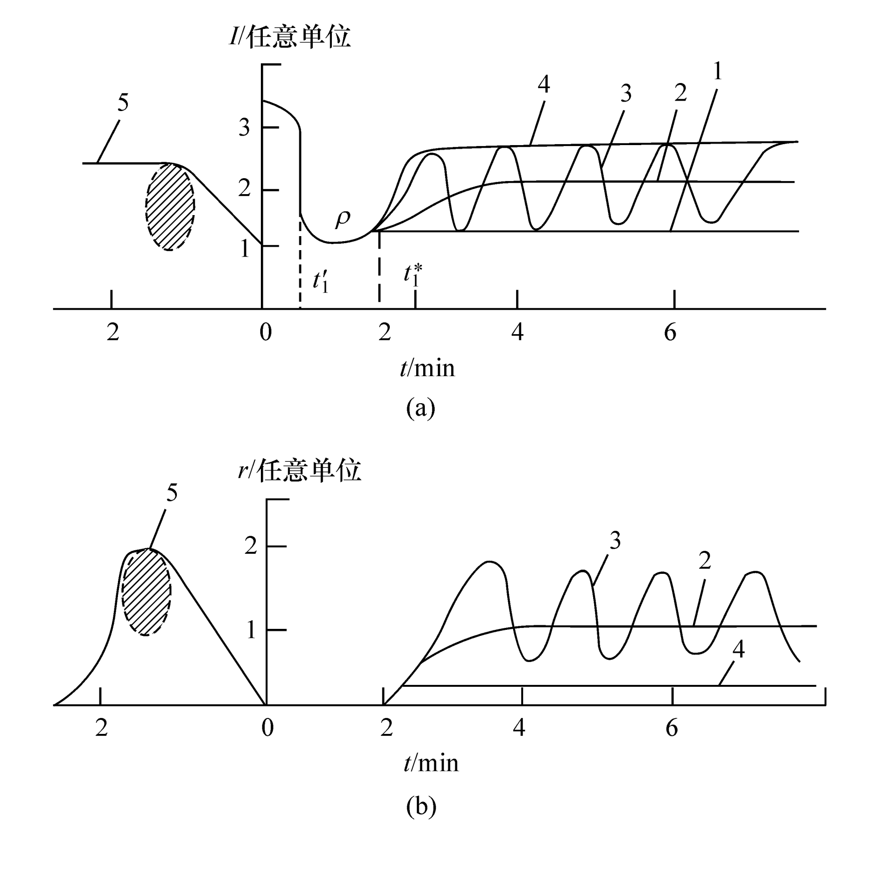


图 6-23　在 $p_{O_2}=173$ Pa 的氧气气流中，$O_2(^1\Delta_g)$信号强度(a)以及反应速率 $r(t)$与时间和 CO 浓度的关系(b)

1. [CO]=0%；2. [CO]=1%；3. [CO]=1.3%；4. [CO]=2%

$O_2(^1\Delta_g)$因 CO 或 CO_2 分子作用而引起的对气相熄灭过程的贡献在上述实验条件下可以略去不计，因为在氧气气流中加入 CO，在无反应的情况下并不会使单态氧的信号发生显著的变化。因此，在实验进行中，它的浓度变化将由表面减活速率变化所决定。此外，还因为 CO 氧化的实验是在等温条件下进行的，催化剂温度的变化对 SDSO 是没有影响的。

可以看到，单态氧在吸附氧上的减活速率大于在吸附 CO 上的，也就是说，这一情况可用来说明 $O_2(^1\Delta_g)$在反应中浓度的变化。因此之故，SDSO 的概率与铂表面上反应物的覆盖度有关。增加气流中 CO 的浓度超过 2% 时并不能改变 SDSO概率，因为这时铂表面已被吸附的一氧化碳完全覆盖。因此，反应速率很小，而当 CO 浓度在 0%～1%的范围内变动时，就有部分吸附氧取代了 CO，因此，SDSO的概率将随 CO 在气相中的浓度增大而下降。由单态氧在反应速率不稳定的区域内的表面减活研究可以做出结论：所述速率振荡和吸附物种浓度的振荡有关，也就是说，实际上已排除了和多相-均相过程有关的振荡机理。

因此，可以指出，单态氧的减活是一个表面敏感的方法，可以用来原位观察催化反应的进程。关于单态氧无论是在洁净的金属上，还是被吸附气体覆盖的金属上的多相减活微观机理并没有揭开。在 Kustarev[38] 以及 Ryskin[127] 的工作中，曾经根据交换机理讨论过有关激发分子通过金属的自由电子可能转移电子能量的问

题,而在 Ertl 等的工作中[141],则报道过惰性气体亚稳原子多相减活的研究,也同样注意到化学吸附物种对这个过程速率的影响。

第三节 激发物种多相减活的动力学机理

研究调节系数与激发物种浓度、压力、被研究表面的温度及其处理条件之间的关系,可以从原则上建立起减活过程中各步骤之间的网络,验证其可用性以及测定不同步骤的速率常数以及它们的温度关系等,这是十分重要的信息。因为它可以决定在吸附分子上的激发寿命。这里最重要的是:为了假定过程中各步骤之间的网络,既要有充分证明又不带有假定的特征。在一般情况下,研究激发分子的多相减活时,可以想到的只有两个原则上不同的机理,那就是:利用多相催化中称之“碰撞”和“吸附”的两个名词。在第一个名词中,假定激发物种是通过表面的刚性散射而减活的;而第二个名词则是通过分子在被研究表面上的预吸附进行的(参见本书第七章)。这里,通过一次碰撞而减活的机理,可以写成如下的形式

$$\varepsilon = (1 - S)w_{\mathrm{coll}} + Snw_{\mathrm{ad}} \tag{6-50}$$

式中:S——黏着系数;

w_{coll},w_{ad}——按碰撞和吸附机理减活的概率;

n——在表面停留期间在吸附阱中振动的分子数。

作为一级近似,可以假定 $w_{\mathrm{coll}} \approx w_{\mathrm{ad}}$,同时考虑到,甚至在相对高的温度下 $n \gg 1$,这样就可以认为在式(6-50)中第二项是占优势的。因此,激发分子的多相减活通常将按吸附的机理进行。动力学观察,即使对吸附机理的严格论证已相当成功,但还会遇到许多困难。例如,说明有关什么是决定调节系数的问题。正如已经看到的,对振动和电子激发分子,ε 为 $10^{-1} \sim 10^{-5}$。这些值既可以因吸附中心数不多,也可以因与表面一次碰撞时放出量子能量的概率不大所限制。在这些可能性中做出选择是相当困难的物理化学问题。为了解决这些问题就必须首先确认减活的中心,这样的工作已在文献[127]中,于研究单态氧在石英上多相减活的工作中做过研究。

主要的困难同样是确定在表面上停留期间吸附阱中振动分子的数目。这有两个原因:第一,先验的不清楚的,为了减活,激发分子是否必须和表面碰撞;第二,至少在电子激发分子的情况下是不能理解的,那就是它们在表面上的寿命是怎样决定的。例如,在研究 $Ar(^3P_2)$ 和 $O_2(^1\Delta_g)$ 在多相减活时,考虑到激发分子在深位能阱的吸附,曾假定过所谓的外壁减活机理[127,103],认为在该情况下,激发分子在表面上的寿命并不取决于阱的深度,而是达到减活的时间。这时要决定分子在表面上的停留期间与器壁的碰撞次数就特别困难。

然而,通过观察激发分子多相减活的动力学机理,就可以获得反映表面不同原来状态的信息。

把激发分子多相减活的动力学研究数据总结一下，就可以得出三个不同的减活动力学机理：

（1）相当高温下的物理或化学吸附。这时吸附剂的表面无论对激发的，还是未激发的吸附分子实际上都是自由的。

（2）表面上的物理吸附，实际上完全覆盖着振动频率和自由分子的振动频率只有很小差别的吸附分子——交换机理。

（3）表面在相当程度上覆盖着强化学吸附的分子或原子，它们的振动频率明显不同于自由分子的振动频率。

对上述所有机理加以仔细观察，就可以看出 Langmuir 等温线的正确性。同时，考虑到激发分子浓度远远小于相应的未激发分子的浓度。

对第一种机理，可以对过程提出以下的网络

$$A^* + Z \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AZ^* ; \qquad ZA^* \xrightarrow{k_3} ZA$$

考虑到调节系数等于减活速率对激发分子和表面碰撞数之比，这样，就可以得到精确度达到常数乘积的表示式

$$\varepsilon = (k_1 k_3/k_2)/(1 + k_3/k_2) \tag{6-51}$$

在 $k_3 \gg k_2$，即当吸附状态的减活时间大大小于寿命时，即可得 $\varepsilon = k_1$，k_1 为黏着系数。后者在物理吸附的情况下，大小为 1。在 $k_3 \ll k_2$ 时，$\varepsilon = k_1 k_3/k_2 = a k_3$（其中，$a$ 为物理吸附分子的吸附系数；$1/k_3$ 为激发分子的寿命）。注意以下两种情况：第一，ε 可以随温度上升而下降；第二，ε 和压力无关。

第二种机理可以导致第一种机理。确实，当表面大部分为物理吸附气体占据时，新的分子就会撞击已经吸附着的，同时，既可由此进行凝聚，也可以因为对被研究层吸附热的减少，后继层的覆盖度变得很小，这样就导致了第一种机理。注意到在这样的情况下，一般说来，表面不再起作用，而激发分子的减活概率就和气相中的类似了。

第三种机理有两种情况：①在自由表面上进行减活，这时的调节系数和压力成反比，同时随温度的上升而增大；②经由在化学吸附分子上的物理吸附状态进行减活，这时的 ε 和压力无关，同时随温度的升高而下降，这就是氮和氘在钨和铜上弛豫时所观察到的情况[27]。

文献[5,12]很好解释了上述宏观机理的分类，在该工作中，详细研究了振动激发氮在钼玻璃表面上的多相减活，充分而且详细地说明了这些工作的结果。除此之外，还对弛豫过程的动力学研究做出了评估。在图 6-24 中示出了调节系数与温度的关系[21]。在温度从室温提高至 400 K 时，调节系数是下降的，同时，实际上和压力无关，而后开始上升并随压力出现增强的分枝。这些结果可用经验方程式描述如下

$$\varepsilon_{(T,P)} = 3.90 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{1000}{RT}\right) + \frac{0.415}{p}\left(-\frac{6000}{RT}\right) \tag{6-52}$$

并可用上述的两个机理进行解释。在低温下为了解释负的温度关系和调节系数与压力无关性,可应用吸附声子机理。由该机理即可导出下列动力学网络

$$N_2^* + Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2^* Z; \quad N_2^* Z \xrightarrow{k_2} N_2 Z$$

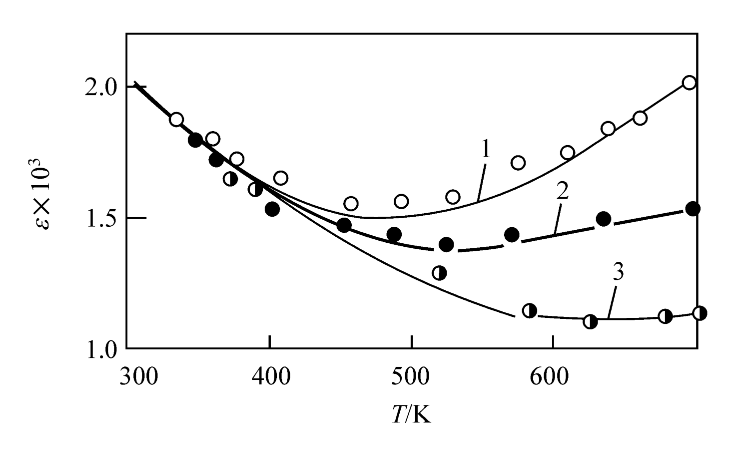


图 6-24 振动激发 N_2 在钼玻璃上的调节系数与温度的关系[5,12]

1. 2.5×10^2 Pa;2. 5×10^2 Pa;3. 8.5×10^2 Pa

但是要指出的是,作者[5]进行了很不成功的推导,从名称上称这个机理为吸附声子减活机理就不合适。尽管可以把减活的动力学机理和解释能量从激发物种向固体转移的物理过程的微观动力学机理相区分,合成名词"吸附声子"机理这个名词将引导读者误入歧途;但在文献中还是根据引用的文献使用了这一名词。

假定吸附的振动激发分子的浓度是稳定的,同时,它占据的表面又很小,这就可以得到如下的调节系数的表示式

$$\varepsilon = Sk_2/(k_{-1} + k_2) \tag{6-53}$$

式中:S——N_2^* 的黏着系数。

如果分子在表面上的寿命 $\tau_{-1} = 1/k_{-1}$,要比局域振动的弛豫时间 $\tau_2 = 1/k_2$ 小很多,那么

$$\varepsilon = S\tau^{-1}/\tau_2 \tag{6-54}$$

已知 $S\tau^{-1}$ 就可以决定 τ_2。在文献[143]中,对未激发氮分子测定了 $S\tau^{-1}$ 并假定对激发分子这个值基本没有变化。这样估计在 300 K 时 $\tau_2 = 3.4\times10^{-8}$ s。文献[19]的作者根据氮在 Pyrex 上的减活也得到了类似的机理。根据他们的估计,$\tau_2 \approx 10^{-4}$ s。关于局域振动寿命的数据有这样大的差别可以这样来解释,即在文献[143]中利用的对氮在 Pyrex 上的物理吸附热的数据为 8~25 kJ/mol,而文献[19]的作者为了计算 τ_2 却利用了较大的值,显然这是不正确的。

图 6-24 中增大的分枝已在文献[5]中通过化学吸附机理说明了。按照该机理,减活主要是由于氮分子的化学吸附,而过程则是由该中心上杂质脱附所控制。在低温下,化学吸附中心已被占据,因而对总的过程并无贡献,这时氮的减活可以用下列步骤的网络来描述

$$N_2^* + Z \xrightarrow{k_1} N_2^* Z;\quad N_2 + Z \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} N_2 Z;\quad N_2^* Z \overset{k_3}{\Longrightarrow} N_2 Z$$

假定吸附的振动激发分子的浓度是稳定的，对 ε 可得

$$\varepsilon = \frac{4\sigma_0}{v} S_1 \frac{k_{-2}}{(\alpha S_1 + S_2)[N_2] + 4k_2\sigma_0/v} \tag{6-55}$$

式中：σ_0 ——化学吸附中心的表面浓度，cm^{-2}；

$\alpha(=[N_2^*]/[N_2])$——与压力无关的激发分子的分率；

S_1，S_2——激发和未激发分子的黏着系数。

文献[5,12]的作者估计 $\sigma_0 = 10^9\ cm^{-2}$，式(6-55)已很好地为观察到的调节系数和温度及压力的关系所说明。可惜的是进行这项研究的温度范围还不够高。显然，在假定模型是正确的情况下，进一步提高温度，由于激发分子在表面上寿命的减短，应该获得调节系数降低的结果。

许多研究工作者倾向于认为：多原子分子[4]以及在某些情况下双原子分子[11]的减活是按交换机理，也就是在振动激发分子和吸附共振伙伴相互碰撞下进行的，对这种过程的定量计算迄今尚未进行。根据和气相中的减活过程相类似，可以假定，对过程速率看来有重要影响的是复杂分子有较多的内部自由度数，对双原子分子来说，其振动频率大大高于固体的 Debye 频率，调节系数一般比多原子分子的小 2～3 个数量级。

现在来观察一下历史上对振动——激发分子弛豫的某些微观机理。

Schäfer 和 Crau[144]计算了在铂表面上分子的调节系数 ε，并假定平动和转动能的分调节系数等于 1；分子 CS_2 的第 i 种振动模式的调节系数，可按照类似于文献[145]的 Eucken 公式来决定[95]

$$\varepsilon_i = \tau/(\tau + \tau_i) \tag{6-56}$$

式中：τ——根据 Frenkel 公式 $\tau = \tau_0$ 决定的分子在表面上的寿命；

τ_i——表面上第 i 种模式分子的寿命。

将减活概率看作是表面上激发分子寿命倒数的值来决定的计算，已被引入激发的一阶理论之中。激发乃是吸附分子偶极矩和铂原子于分子振动激发时相互作用能量的变化：在计算时考虑到铂原子具有基本电荷 e，在这一情况下，激发能为

$$\Delta E = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{x=0} x \frac{e_0}{d^2} \cos\eta \tag{6-57}$$

式中：μ——分子的偶极矩；

x——振动坐标；

d——分子重心和铂原子于吸附时的距离；

η——分子轴和联结分子中心和铂原子直线之间的角。

吸附 CS_2 分子的铂原子，作者认为可看作空间振子。对 CS_2 所有振动模式的减活概率给出了数字计算，同时还决定了全部调节系数。后者在所有研究的温度

下都和实验测定的值十分一致。

注意到调节系数一般都用间接方法测定，这些方法的精确度没有多大区别。同时，最近几年借助脉冲和射流技术的研究给出的调节系数的值和 Schäfer 和 Crau[144] 测得的十分接近。然而，这里注意到调节系数和表面的本质关系并不明显，所以 Schäfer 和 Crau 的模型并非完全符合实际。

在文献[146]中，计算了双原子分子与表面原子碰撞时振动能交换的概率。表面原子和袭来分子被认为是谐振子，把它考虑成量子的单维问题，而没有考虑转动来处理，相互作用则被描述成指数互斥的位能，并且采用分子的振动频率 $\nu_g > \nu$——表面原子的振动频率。在一阶激发理论中，得到了对限制该理论的单量子转移概率的表示式。

按照这一概率，分子 H_2、D_2、N_2，也就是说，振动量子较大分子的碰撞减活要比由实验测得的小几个数量级。所以，通过激发分子预先吸附的减活过程要更现实些。这样也就可以很好解释调节系数的温度关系了[145]。

在分子振动频率和固体振动频率一致的情况下，能量交换很快是可能的。在文献[146]中，已经指出，这样激发的寿命约为 10^{-11} s，近似于在溶液中测定的。

振动激发分子减活的有趣模型已由 Hunter 提出[147]。根据 Landau-Teller 理论的计算，CH_4、CO_2、N_2O 在极性表面 NaCl 上以及 N_2 在玻璃上的碰撞减活概率比实验中测得的要小得多。因此，Hunter 假定，减活是吸附分子在表面上迁移时完成的，而分子从一个中心跳跃至另一个中心时计算所得的这样的概率并不小于按 Landau-Teller 公式算得的。为了评估跳跃数，假定表面迁移的活化能大概要比吸附热小 2 倍。这时跳跃数可以按公式

$$m = \exp[(Q - E_M)/RT] \tag{6-58}$$

估算。其中 Q 为吸附热；E_M 为表面迁移的活化能。

因为并不知道吸附分子和器壁相互作用的位能参数，为了使调节系数的实测值和计算值一致，这些参数的值在合理的范围内是变化的。然而观察到理论和实测值之间的差别，例如，N_2 在玻璃上计算所得的调节系数为 $\varepsilon \approx 10^{-8}$，而同时实验测得的值等于 10^{-3}。在多原子分子 N_2O 和 CO_2 的情况下，对一次跳跃减活概率的计算值相当大，因此，根据 Hunter 的意见，调节系数的值实际上和黏着系数的值是一致的。这个观点不同于广泛采用的关于在这种情况下，减活是通过交换机理的说法。

一系列有关振动能量的微观弛豫机理已在很完全的 Zhdanov 和 Zamalaev 的评论性文章中探讨[148]，这里只列举一些在该文章中探讨的有关振动能量弛豫的主要微观机理：

(1) 能量的转移是在固体晶格的光学和声学的声子中进行的[149~153]。

(2) 在平动本身的自由度内，弛豫分子作为一个整体[152]。

(3) 弛豫分子处于转动之中[152]。

(4) 在分子晶体上弛豫的情况下,晶体呈振动模式[152]。

(5) 当能量在晶格中转移时,在吸附层中的可能性很小[154]。

(6) 对金属来说呈电子传导[30,31]。

(7) 对半导体,则为表面态电子[35]。

参 考 文 献

[1] Shafer K,Klingenberg M. Z Elektrochem Ber Bunsenges Phys Chem, 1954, 58(3): 829~837

[2] Millikan R C. J Chem Phys, 1963, 38(7): 1855~2862

[3] Dayennette L et al. ibid, 1974, 60(2): 967~709

[4] Kovaes M, Rao D R,Favan A. ibid, 1986, 49(8): 3339~3347

[5] Rozenitein V B. Study of Hetrogeneous and Chemical Reactions of some Molecules. Master's Dissertation of Physico-Mathmatic Science. Institute of Chemical Physics AN USSR, 1975 (in Russian)

[6] Villermaux J. J Chem Phys, 1964, 61(4): 1023~1031

[7] Shafer K, Rating W, Euhan A. Ann Phys, 1942, 42(2):1~9;176~191

[8] Shafer K. Z Elektrochemie, 1952, 56(2): 398~407

[9] Shafer K,Gerstacker H. ibid, 1954, 58(3): 455~486

[10] Hunter T E. J Chem Soc A,1967, (11): 1804~1809

[11] Fedotov N G,Sarkisov O M, Vegeneev V N. Material of 3rd Symposium on Combustion and Explosion, Moscow: Nauk, 1972 (in Russian)

[12] Gershenzon Ju M,Egorov V I,RozenshmeinV M et al. Chem Phys Lett, 1973, 20(1):77~80

[13] Morgan J E,Schiff H J. Can J Chem, 1963, 41(4): 903~914

[14] Abouaf R,Legay F. J Chem Phys, 1966, 63(5): 1393~1407

[15] Vasil'ev G E, Makarov E F, Panin V G et al. Dokl AN USSR, 1970, 191(3): 1077~1081 (in Russian)

[16] Otter A E,Coltharp J R H,Worley S. J Chem Phys, 1971, (3): 992~1003

[17] Heidher R F,Kasper J V V. Chem Phys Lett, 1972, 15(2): 179

[18] Gershenzon Ju M, Rozenshmein V B, Egorob V I. Chem of high Energy, 1973, 7(7):542~556 (in Russian)

[19] Black G et al. J Chem Phys, 1974, 60(9): 3526~3538

[20] Bursian V, Sorokin V. Z Phys Chem, 1931, 12(2):247~258

[21] Nalbangdjan A B, VoevodskiiV V. Mechanism of Oxidation and Combustion of Hydrogen. Moscow: AN USSR, 1949,178 (in Russian)

[22] Gershenzon Ju M,Rozenstein V B,Cpassk A I et al. Dokl AN USSR,1972, 205(3): 624~628 (in Russian)

[23] Gershenzon Ju M,Kovarenckii S A,Rozennshtein V B et al. ibid, 1974, 219(5): 1400~1404 (in Russian)

[24] Gershenzon Ju M,Rozenshtein V B. ibid,1975, 221(3):644~648 (in Russian)

[25] Gerber R B. Chem Rev, 1987, 87(1): 29~79

[26] Kovalevskii S A. Relaxation of Vibrational Energy of Nitrogen and Deutrium over some Surfaces Master's Dissertation of Physco-Mathmatic,Science. Institute of Chemcal Physics AN, USSR 1978 (in Russian)

[27] Vasil'ev N M,Kovalevskii S A,Ryshkin M E et al. Kinet Katal, 1982, 23(5): 1199~1270 (in Rus-

sian)
[28] de Boer. The Dynamical Character of Adsorption. Oxford: 1953, Chapter X
[29] Armbruster N H. J Am Chem Soc, 1942, 64(11): 3545～3553
[30] Kozhushner M A, Kustarev V G, Shub B R. Dokl AN USSR, 1977, 237(3): 871～875 (in Russian)
[31] Koshushner M A, Kustarev V G, Shub B R. Surf Sci, 1979, 81(2): 261～272
[32] Problems in Kinetics and Catalysis. Moscow: Nauk, 1978, Vol. 17, 11
[33] Zhganov V P. Theoretical and Experimental Chemistry. 1980, 16(2): 229～231 (in Russian)
[34] Renter G E H, Sondheimer E H. Proc Roy Soc, 1948, A195(2): 336～364
[35] Vacil'ev N M, Kusmar'ev V G, Shub B R. Kinet Katal, 1980, 21(3): 781～ 787 (in Russian)
[36] Evison S D, Levin Dzh. Surface State. Moscow: Mir, 1973, 178
[37] Price D L, Sinka S K, Culta R P. Phys Rev, 1974, 74(6): 2573～2589
[38] Kustarev V G. Relaxation of Exicited Atoms and Molecules near the Boundary of two Phases; Master's Dissertation of Physico-Mathmatic Science. Moscow: 1981, Institute of Chemical Physics AN USSR (in Russian)
[39] Balanskii P I, Klochkov V P, Pomykevich I B. Electronics of Semiconductor; Handbook. Kief; Nauk-Ba ;Dumka 1975, 704 (in Russian)
[40] Brunaer S. Adsorption of Gases and Vapours. Moscow: Izdat unlit, 1948, 783 (in Russian)
[41] Problems of Physical Chemistry: Surfaces of Semiconductors. Novosib-risk: Nauk, 1978, 288(in Russian)
[42] Lavrenko V A. Recombination of Hydrogen Atoms on Solid Surfaces. Kief Naukov, Dumka: 1973, 204 (in Russian)
[43] Berinskii A Ja. Rev Physics, 1981, 134(1): 125～147 (in Russian)
[44] Moore C V. Florescenka. Duilbult G G ed. New York: Acad Press, 1967, 133
[45] Heidner R F, Kasper J V. J Chem Phys, 1969, 51(9): 4163
[46] Bretshtnaidel. Properties of Gases and Liquids. Moscow: Khim, 1969, 4368 (in Russian)
[47] Gershenzon Ju M, Rozenshmein V B, Ymanskii S Ja. Dokl AN USSR, 1975, 223(3): 629～633 (in Russian)
[48] Reonas V R. Practical Mechanics and Technical Physics (PMTP). 1963, (6): 124～127 (in Russian)
[49] Shaitan K V. Zhr Fiz Khim, 1977, 5(2):336～344 (in Russian)
[50] Karlov N V, Shaitan K V. Zhr Eksp Theor Fiz, 1975, 71(2): 464～478
[51] Ron A, Schnell O. ibid, 1964, 46(7):3991～4003
[52] Cahill J E, Leroi O E. ibid, 1969, 51(4): 1324～1337
[53] Anderson A, Wamsley S H. Mol Phys, 1963～1964, (7): 583～607
[54] Dibatt H, Abonaf-Margum L, Legay F. Phys Rev Lett, 1972, 29(2):145～163
[55] Tinti D S, Robinson G W. J Chem Phys, 1968, 49(6): 3229～3243
[56] Wittman W J. Phyl Res Repts, 1963, (2): 94～108
[57] Winter W J. J Chem Phys, 1963, 38(8): 2761～2775
[58] Shama R D, Braun C A. ibid, 1969, 50(4): 924～936
[59] Cross R J, Gorden R G. ibid, 1966, 45(10): 3571～3583
[60] Gray C G. Can J Phys, 1968, 46(1): 135～144
[61] Ryskin M E, Shub B R. React Kinet Catal, 1981, 17(1～2): 41～46
[62] Okade Ch. Photochemistry of small Molecules. Edited by Kuz'mina M G. Moscow: Mir, 1981, 300 (in Russian)

[63] Woodward R B. Consservation of Orbital Symmetry. Moscow: Mir, 1971
[64] Hoffmen R. Solids and Surfaces:A chemist's view of bonding in extended structures. 1995
[65] Mango F D. Adv Catal, 1969, 29: 291～360
[66] Turro N. Photochemistry of Molecules. Moscow: Mir, 1967;p.283 (Russian)
[67] Kaverm Zh,Pitto Zh.Photochemistry. Moscow: Mir, 1968, 463 (in Russian)
[68] Shljapintoch V J et al. Chemiluminescence Methods used in Studying Slow Chemical Processes. Moscow: Nauka, 1966, 321 (in Russian)
[69] Rufov Ju N. In: Problems in Kinet and Catal. Moscow: Nauka,1975. Vol. 16, 212 (in Russian)
[70] ibid, 1978, Vol. 17, 69
[71] Reeves R R, Mannella G, Harteck P. J Chem Phys, 1960, 32(3): 946～947
[72] Harteck P, Reeves R, Mannella G. Can J Chem, 1961 38(10): 1648～1651
[73] Weinreb M P, Mannella G. J, Chem Phys, 1969, 51(11):4973～4977
[74] Rufov Ju N,Kadushin A A,Roginskii S Z. Dokl AN USSR, 1966, 171(4):905～906 (in Russian)
[75] Morruson S. Chemical Physics of Solid Surfaces. Moscow: Mir, 1980, 488 (in Russian)
[76] Kryleva I V. About the Physico-Chemical Nature of Exoelectron Emmission. Doctoral Dissertation of Chemical Science, Moscow: Moscow University, 1970 (in Russian)
[77] Styrov V V. Heterogeneous Chemiluminecence on Boundary of Gas-Solid and it's proper Effects. Doctoral Dissertation of Physico-Mathmatic Science Tomsk, 1977 (in Russian)
[78] Tabachnik A A,Ymanckii S Ja, Shub B R. Khim Fiz, 1983, 2(7): 938～942
[79] Tabachnik A A, Shub B R. ibid, 1983, 2(9): 1242～1246
[80] Ryskin M E,Shub B R. React Kinet Catal Lett, 1981, 17(1～2):41～46
[81] Ryskin M E,Shub B R. Khim Fiz, 1982, 1(2): 212～218
[82] Ryskin M E,Shub B R,Pavlichek S et al. Chem Phys Lett, 1983, 99(2): 140～143
[83] Futcho A H, Crant F A. Phys Rev, 1956, 104(2): 356～361
[84] Wieme W,Wieme-Lenaerts J. Phys Lett, 1974, 47(1): 37～38
[85] Slobeckii D I,Todesante R D. Chemical Higher Energy, 1973, 7(4): 297～302(in Russian)
[86] Kolts J H,Sester D W. J Chem Pkys, 1978, 68(11): 4848～4859
[87] Kolts J H,Brashheres H C,Sester D W. ibid, 1977, 67(6): 2931～2933
[88] Torg C M.Basic Problems and Theory of Laminare Flow. Moscow: Gos-Techteoret Izdat, 1951, p. 420
[89] Bray G D, Hochstraser R M,Sun H M. Chem Phys Lett, 1975, 33(1): 1～4
[90] Allison W, Dunning F B,Smith A C H. J Phys, B. 1972, 5(5): 1175～1185
[91] Parkina R A,Smirnov B M,Shabisov M I. Zhr Eksp Teor Fiz, 1969, 56(2):341～351 (in Russian)
[92] Nikitin E E,Ymanskii S Ja. Collected Series of Science and Technology. Moscow: VINITI, 1980, 172 (in Russian)
[93] Smirnov B M. Atom Collision and Elementary Processes in Plasma. Mos-cow: Atom-Izdat, 1968, 369 (in Russian)
[94] Gordeev E S,Tavachnik A A,Ymanskii S Ja et al. Khim Fiz, 1989 8(7): 975～985 (in Russian)
[95] Kaminskii N. Collission of Atoms and Ions on Metallic Surface. Moscow Mir, 1967, 628 (in Russian)
[96] Truchin A N. Solid Physics, 1982, 23(4): 993～997 (in Russian)
[97] Beckerie J D et al. J Chem Phys, 1987, 86(12): 7236～7237
[98] Lin C L, Kaufman F. ibid, 1971, 55(10): 3760～3768
[99] Wright R K, Winkle A K. Aktive Nitrogen. New York: Acad Press,1968, 523

[100] Capmpbell I M,Trush B A. Proc Roy Soc,(London) A296(2):222～231
[101] Carleton N P, Oldenberg O. J Chem Phys, 1962, 36(9):3460～3471
[102] Chemansky D E. ibid,1969, 51(2):689～695
[103] Tabasnik A A. Heterogeneous Deactivation of Atom Ar(^{3}P) and Molecule N_2($A^3\Sigma_u^+$; ν=0,1) Master's Dissertation of Physico-Mathmatic Sci. Moscow: Institute of Physical Chemistry AN USSR 1984 (in Russian)
[104] Viduad P H,Von Engel A. Proc Roy Soc, 1969, 313(1515): 531～551
[105] Vidand P H et al. J Chem Soc Farad Trans II, 1976, 72(7): 1085～1093
[106] Clark W G,Setser D W. J Phys Chem, 1980, 84(18): 2225～2234
[107] Meyer J A,Setser D W. ibid, 1970, 74(10):2238～2240
[108] Hays G N,Oskam H I,Tracy C T. J Chem Phys, 1974, 59(5): 2027～2034
[109] Badger R M,Wright A C,Whitlock R F. ibid, 1965, 42(11):4345～4352
[110] Wallace L, Hanten D M. J Geophys Res, 1968, 13(12): 4813～4819
[111] Wayne R P. Adv Photochem, 1969, 7: 311～327
[112] Kearns D R. Chem Rev, 1971, 71(4): 396～427
[113] Khan A U. J Chem Phys, 1976, 65(20): 2219～2230
[114] Zagidullin M V et al. Preprint of Institute of Physics AN USSR, 1982, No 211. p.38 (in Russian)
[115] Kantsky H et al. Chem Ber, 1933, 66: 1588～1600
[116] Wilson R,Bearns D R. Photochem Photobiol, 1974, (19): 181～186
[117] Scheffer J R, Onchi M D. Tetrahedron Lett, 1970 (3): 223～228
[118] Vradimerova V I,Rufov Ju N,Krylov O V. Kinet Katal, 1977, 18(3): 809～917 (in Russian)
[119] Krylov O V. Problems of Kinetics of Elementary Chemical Reactions. Moscow: Nauk, 1973, 115～130 (in Russian)
[120] Clark I D,Wayne R P. Chem Phys Lett, 1969, 3(2): 93～95
[121] Arnold S I, Finlayson N,Ogryzlo E A. J Chem Phys,1969, 44(7):2529～38
[122] Giachardy D J,Harn G W,Wayne R P. J Chem Soc Farad Trans, 1976, 72(11):619～626
[123] Becker K H,Groth W,Schurath U. Chem Phys Lett, 1971,8(3):259～262
[124] Thomas R G,Thrush B A. Proc Roy Soc,(London) 1977, 356A(2): 287～294
[125] Brien R J, Meyers G H. J Chem Phys, 1970, 53(10): 3832～3835
[126] Grigor'eb E I. Photosensiblize Formation and Destruction of Singlet Oxygen in Heterogeneous System of Solid-Gas. Master's Dissertation Of Physico-Mathmatic Sciences. Moscow: 1983;Institute of Chemical Physics, AN USSR. (in Russian)
[127] Ryskin M E. Heterogeneous Deactivation of Singlet Oxygen. Master's Dissertation of Physico-Mathmatic Sciences. Moscow: 1983; Institute of Chemical Physics AN USSR (in Russian)
[128] Elias L,Ogryzlo E A, Schiff H I. Can J Chem, 1950, 37(7): 1680～1684
[129] Benard D Zh,Pcherkin N R. Instruments Used in Scientific Studies. 1978, (6) p.114 (in Russian)
[130] Kearns O et al. J Amer Chem Soc, 1969, 69(4): 1039～1041
[131] Vidard P H, Wayne R P, Yaron M. Chem Phys Lett, 1976, 38(2): 306～309
[132] Kaufman F, Kelsa J R. J Chem Phys, 1958, 28(2): 510～517
[133] Sazonova N V, Levchenko R P. Kinet Katal, 1965, 6(4): 765～773 (in Russian)
[134] Chester M A,Somorjai G A. Surf Sci, 1975, 52(1): 21～28
[135] Schrader M E. ibid, 1978, 78: 1227～1232
[136] Legare P et al. ibid, 1980, 91(1): 175～186

[137] Eley D D, Moore P B. ibid, 1978, 76(3): L599～L602

[138] Shub B R et al. VII USSR-Japan Seminar on Catalysis; Novosibirisk: Ins-stitute of Catalysis CO AN USSR, 1983, 78～82 (in Russian)

[139] Tret'jakov I I, Skljarob A V, Shub B R et al. Dokl AN USSR, 1969, 189(5): 1302～1305 (in Russian)

[140] Tret'jakov I I, Skljarob A V, Shub B R. Kinet Katal, 1970, 11(1): 166～175 (in Russian)

[141] Conrad H, Ertl G, Kuppers G. Surf Sci, 1978, 76(1～2): 323～342

[142] Conrad H et al. Chem Phys Lett, 1982, 88(3): 281～285

[143] Gordon E B, Ponemareev A P. Kinet Katal, 1967, 8(3): 663～675 (in Russian)

[144] Schäfer K, Crau G G. Z Elektrochem, 1949, 53(2): 20～211

[145] Fener P. J Chem Phys, 1963, 39(3): 1311～1323

[146] Gor'danskii V A, Namiol V A, Chochlov P V. Zhr Eksp Theor Fiz, 1976, 70(6): 2349～2359 (in Russian)

[147] Hunter T F. J Chem Phys, 1968, 51(6): 2641～1649

[148] Zhadanov V P, Zamaraeb K I. Catal Rev Sci Eng, 1982, 23(3): 373～413

[149] Krylov O V, Kisljuk M Y, Gezalov A V et al. Kinet Katal, 1975, 16(4): 898～912 (in Russian)

[150] Lin S H, Lin H D, Knittel D. J Chem Phys, 1976, 64(1): 441～457

[151] Bondley V G. ibid, 1976, 65(10) 5138～5144

[152] Vasil'ev N M, Kovalevskii S A, Kozhushner M A et al. Kinet Katal, 1978, 19(3): 782～794; 1981, 22(1): 5～14 (in Russian)

[153] Zhdanov V P. Zhr Theor Eksp Khim, 1980, 16(2): 229～238 (in Russian)

[154] Stepanob B E, Tapilin V M. React Kinet Catal Lett, 1976, 4(1): 1～12

[155] Radcie A A, Smirnov B M. Handbook of Atomic and Molecular Physics. Atom Izdat, 1980, 264

第七章　催化剂表面上的激发分子

第一节　前体和非平衡扩散

在本书前数章中，曾经指出过在吸附和催化作用中，激发分子有两个主要的减活机理：①刚性散射——直接脱附，相当于碰撞机理，或者催化中的 Rideal-Eley 机理；②相互作用型俘获——脱附，非直接的脱附，这相当于和表面的相互作用，或者 Langmuir-Hinshelwood 机理。在第二个过程中，许多研究者假定，在表面上存在某种中间的预吸附状态或者称为前体。这种状态可以沿表面移动，由此也就在催化和吸附中发生了有关表面扩散作用的问题。

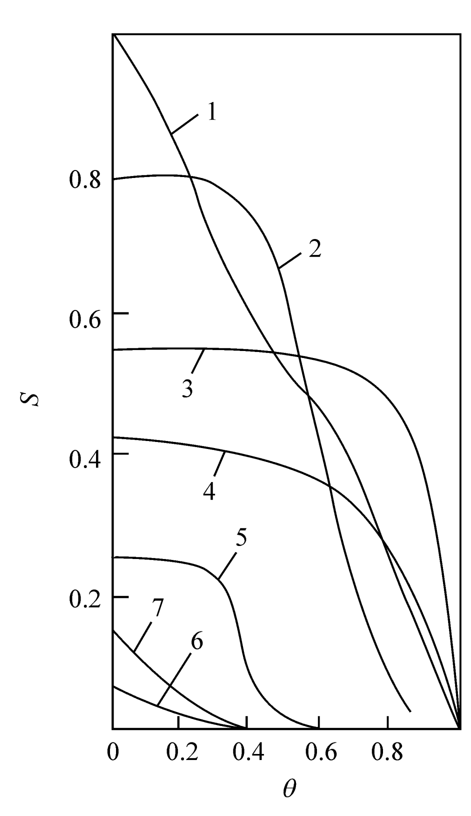


图 7-1　各种气体在金属上的黏着系数 S 和表面覆盖度 θ 的关系[2]
1. O_2 在 W(100)上；2. O_2 在 W(211)上；3. Co 在 W(110)上；4. N_2 在 W(100)上；5. O_2 在 W(110)上；6. N_2 在 W(110)上；7. O_2 在 Pt(111)上

一、吸附和催化中有关前体的概念

关于前体的概念和它在化学吸附中的作用，已在 Langmuir 的原始工作中出现，而它在催化中的作用，则在 Roginskii 和 Zeldovic 等的工作(参见本书第二章第三节)中做过详细描述。然而，直到现在，还只有不多的工作用直接的方法证明过前体的存在。在最近的学术会议上，曾以副标题"前体——神话还是真实?"命名过这个命题[1]。

现在就来详细地探讨一下有关预吸附态的问题。证明存在前体的主要实验，很早就有关于吸附时黏着系数 S 与覆盖度 θ 关系的数据。如果吸附按 Langmuir 定律依次统计地覆盖吸附中心进行，那么就可以观察到 S 对$(1-\theta)$的线性关系。由图 7-1 和表 7-1 可见，在许多曲线上，实际上就有很大一部分观察不到 S 和 θ 的关系[2]。显然，这是形成了前体——吸附分子的预吸附状态，它可以自由地沿所有表面移动，其中包括在吸附分子上，一直达到牢固的化学吸附，或者进行催化反应。这样的前体，还可以进一步存在于吸附分子之上，这可称为外前体；如果前体是化学吸附的前驱体，只存在于吸附中心之上，这就可以称为内前体。

表 7-1 气体在金属表面上的起始黏着系数(S_0)[2]

吸附剂	吸附质	S_0	与覆盖度的关系	吸附剂	吸附质	S_0	与覆盖度的关系
W(100)	H_2	0.18	成前体	W(100)	CO	0.49	成前体
W(110)		0.07	$1-\theta$	W(110)		0.55	成前体
W(110)		0.24	成前体	W(100)	CO_2	0.05	成前体
Mo(110)		0.10	$1-\theta$				
W(100)	N_2	0.25	成前体	W(100)	O_2	1.00	$\sim 1-\theta$
W(110)		0.70	$1-\theta$	W(110)		0.34	成前体
W(100)		0.41	成前体	W(211)		0.80	成前体
W(110)		0.04	$1-\theta$	Pt(111)		0.10	$e^{(-m\theta)}$
Mo(110)		0.09	$1-\theta$				

注意一下,S 与 θ 无关表征着前体仅处于迅速化学吸附的情况之中,而在慢化学吸附时,正如 Chamber 和 Ehrlich 所注意到的,也可以观察到 S 和 θ 的无关性[3]。这对化学吸附来说,既可以说有前体,也可以说没有前体。

图 7-2 为化学吸附时形成预吸附态的位能图。由前体状态分子可以过渡到具有活化能 E_a 的强化学吸附状态。对前体的本质有两种基本的解释:①前体是物理吸附分子;②前体是非平衡的,可能是振动——激发的状态。

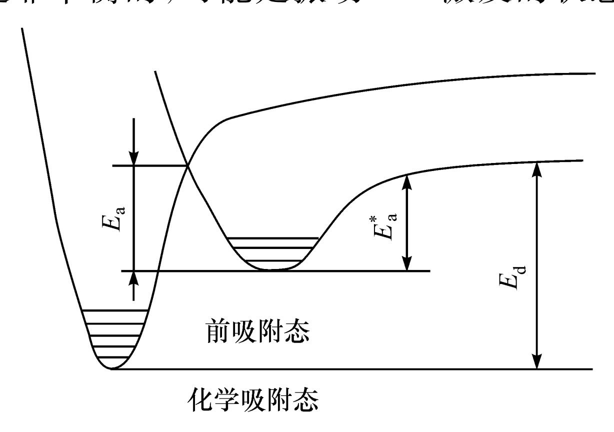


图 7-2 化学吸附时形成预吸附态的位能图

许多作者用物理吸附解释了预吸附态的形成,并且提出了把物理吸附分子作为前体的直接证明。在低温下,它可以借助接触位能差或用 XPS 进行测定。例如,Norton 等[4]利用 XPS 真实地观察到了 20 K 时 CO 在 Cu 上的物理吸附;在 30 K 有 40%的 CO 脱附,而其他 60%转化成了分子——化学吸附态,这种状态可以在高达 100 K 时稳定。

在文献[5]中,作者根据光电子能谱观察到了在 Al(111)上物理吸附的 O_2 有转化成氧化物层的类似现象。在文献[6]中,证明 N_2 在 Ni(100)、Ru(001)上、W(100)上化学吸附时存在着物理吸附的前体。在这些情况下,物理吸附就是前体。由此得到的化学吸附活化能低于由气相直接化学吸附的活化能 E_a。

然而也有这样的工作，指出前体的非平衡本质。例如，如果计算一下物理吸附分子 H_2、N_2 等的寿命就可以看出，在测定温度(300～500 K)时，根据 Frenkel 公式 $\tau=\tau_0\exp(Q/RT)$ 中的 τ 近似于 τ_0，这就是说，预吸附态的寿命很长。实验指出，被表面截留的分子可以经过数十乃至数百次基本跳跃才能达到强的化学吸附。此外，由表 7－1 的数据也可以看到，在同一个单晶的不同晶面上有不同的 $S(\theta)$ 关系，这在物理吸附时一般是很小可能的。

某些实验提出了预吸附态的分子，可以是振动或者电子激发的假定。按照 Gomer 的意见[7]，N_2 在 W 上吸附时先处于激发状态，而后沿表面跳跃并逐步失去能量，最后才达到化学吸附的。根据微观可逆性原理和在脱附时都应该期望生成前体，正如根据已由实验证明的[2]金属上的吸附，强化学吸附的速率常数 k_a 和预吸附态脱附的速率常数 k_d^* 之间的比可以表示为

$$K=\frac{k_a}{k_d^*}=\frac{k_a^{(0)}}{k_d^{*(0)}}\exp(E_d^*-E_a)/RT \qquad (7-1)$$

其中，K 随温度而增大，即 $E_a^*>E_a$。换言之，预吸附和化学吸附态之间的能垒要比预吸附态的吸附热小(图 7－2)。这就导致了简单气体在金属上没有活化吸附。显然，预吸附态中的吸附热在许多情况下高于物理吸附热。

按照 Tull 的意见[8]，当氪在 Pt(111)上于 779 K 吸附时，生成的不是物理吸附的，而是分子——化学吸附的、寿命不长的前体。所有氪原子从起始温度 $T_i=$ 1960 K 可在 20 ps 中(在表面上近似于 10 次跳跃)调节到表面温度 T_s(对垂直于表面的移动)，对平行于表面的移动大概要进行 100 ps。

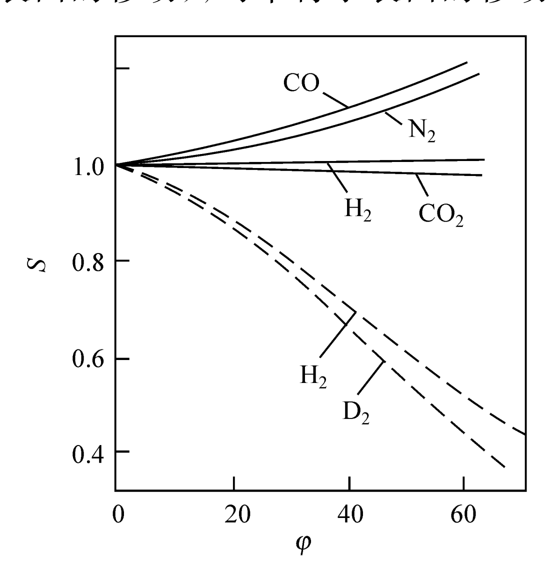


图 7－3　黏着系数 S(标定值)和不同气体分子束在 W(110)(实线)上和在 W(100)(虚线)上入射角 φ 的关系[2]

前体在吸附中的作用已被分子束的实验指明(图 7－3)。在所有情况下，S 和入射角 φ 有不大的关系，同时稍有增大。如果经过碰撞之后，分子速率的垂直组分 v_n 小于克服能垒所必需的速率，$v_n<(2E_d^*/m)^{1/2}$ 时，分子就会被吸附。这里 m 为分子的质量；E_d^* 为由前体状态脱附的活化能(图 7－2)。在文献[9]中发展的理论和考虑到固体振动激发的必要性，可以预言，S 和分子束入射角 φ 的关系会和实验值一致的[2]：观察到了 S 随 φ 的增大。这是和速率的垂直组分减小相当的。图 7－3 所示 H_2 和 D_2 在 W(110)上 S 随 φ 的增大而减小，可以用化学吸附 $E_a>E_d^*$(图 7－2)时，需要活化能来解释。

用分子束由实验提出的存在前体的另一个证明是 S 随 E_t——分子束中分子的平动能的增大而下降。关于这点本书已在第四章中提及(例如，图 4.4——对

O_2 吸附的数据）。对直接的吸附可通过 S 强烈依赖于 T_i，而对带有前体的吸附则由 S 和 T_s 的关系来表征。还可以注意一下对带前体的动力学，可由低的起始黏着系数 $S_0<1$ 来表征等。

近来，已有不少工作报道前体及其在吸附和催化中作用的理论[10～18]。在 Ehrlich[10] 的工作中，对分子 A 经由前体状态 A_{pr} 的吸附提出了一个形式上的模型

$$A_{(g)} \underset{k_{dif}^{*}}{\overset{S^{*}}{\rightleftharpoons}} A_{pr} \xrightarrow{k_a \omega(\theta)} A_{ch}$$

式中：A_{ch}——化学吸附态；

$k_a\omega(\theta)$——由前体转成化学吸附态的速率常数，与化学吸附层中发现空位位置的概率 $\omega(\theta)$ 成比例。

在准稳态近似时

$$S = k_a \omega(\theta) n^{*} = S_0 (1 + K)/[1 + K/\omega(\theta)] \tag{7-2}$$

其中

$$K = k_{dif}^{*}/k_{ad} \quad 和 \quad S_0 = S^{*}/(1 + K)$$

Kisliuk[11] 提出了相似的模型［图 7－4(b)］，但引入了分子在表面上以恒速 k_{dif} 从一个中心转移至另一个中心的扩散［图 7－4(a)］，并假定前体的浓度和已化学吸附的和未占有的中心的浓度相比小到可以忽略不计，S 和 θ 的关系可表示成

$$S = \sum_{i=1}^{\infty} \omega a_i = S_0/[1 + k'(\theta)/\omega(\theta)] \tag{7-3}$$

式中：k'——前体转化和脱附概率之比。

式(7－2)和式(7－3)将导致等同的表示式，如果 $\omega(\theta)=1-\theta$。在许多有关前体的吸附和脱附动力学的工作中指出，没有考虑前体的存在将使脱附的和所谓的相消效应的 k_0 值降低[2,18]。

在某些洁净金属上的催化工作中，发现了非正常的高反应速率，超过了一种分子和另一种化学吸附物种的碰撞数，如在 Monroe 和 Merrill 等的工作中[19]，氢和吸附氧在 Pt(111)上相互作用的截面有值约 4 nm^2，即落入该截面上的每个氢分子都能和吸附的氧原子反应。对 CO 相应的值为 0.8 nm^2，这一现象可以用 H_2 或 CO 移动着的前体扩散来解释。

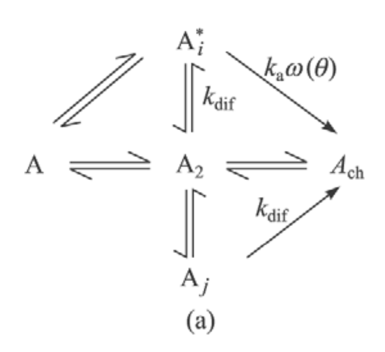
在 Gland 和 Korchak 等的工作中[20] 指出，NH_3 氧化是在 Pt 阶梯表面的棱上进行的，然而 NH_3 在这样的原子上氧化的速率大概在数量级上大于分子和这种棱上的原子相互碰撞的数目。曾经有人做出结论，在 Pt 平面上氧将以移动前体的形式存在，而后再扩散至棱上的原子处。

根据 Harris 等的图解[13]，氢在 Pt 上氧化时将经由激发的前体 H^{*} 进行

$$H_2 \longrightarrow H_{ad}^{*} + H_{ad}\text{；} \quad H_{ad}^{*} + O_{ad} \longrightarrow OH_{ad}\text{；}$$

$$OH_{ad} + H_{ad}^{*} \longrightarrow H_2O$$

这个结论是由分析动力学数据获得的。实验指出，在这个反应中，可能有下列



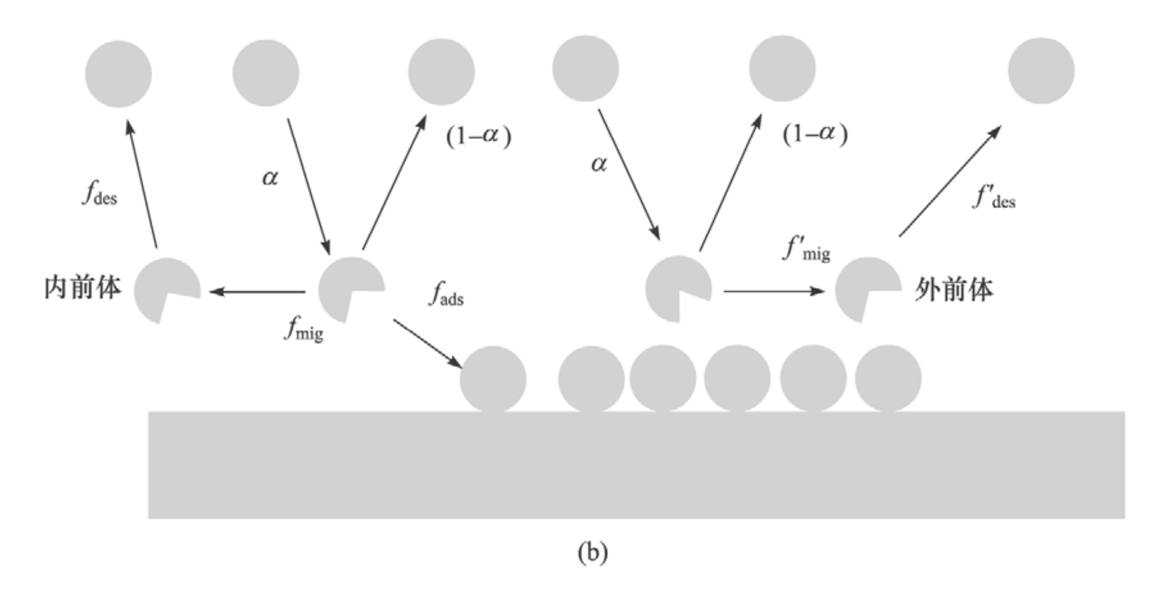


图 7－4　前体－传输吸附的 Kisliuk 模型

（a）反应网络；（b）入射分子被内前体或外前体俘获之后，黏着成为前体脱附（f_{des}）

和转入稳定的化学吸附态的竞争过程

α 为进入前体状态的概率；f_{mig} 为迁移概率

实验证明存在前体：①发现了反应的热产物（根据计算，H_2O 的能量达 1 eV）；②分子 H_2 和脱附 H_2O 碰撞之间没有延长周期（$\tau \leqslant 10^{-9}$ s）；③ H_2/D_2 有同位素效应；④发现在表面上有 OH 物种；⑤反应没有温度关系（特别是在低温）。

最后总结一下有关前体的问题以回答"前体——神话还是真实？"这一命题。只有一个意义，那就是：前体是真实的，相对地说，前体的本质显然可以有两个概念：在某些情况下，它可以是物理吸附分子；在别的情况下是寿命不长的激发态。

二、吸附物种的迁移

吸附原子的活化能和弛豫作用，在观察表面迁移机理和考虑表面过程的动力学时是表现得最为突出的。诚然，处于位能阱中的吸附原子，为了能沿表面迁移，就需要活化能。通过从固体晶格声子获得充分的迁移能后，就可以根据沿表面不同距离的弛豫时间，而更重要的，如下所述，按照动力学，例如，它们的再结合过程进行迁移。这首先就会提出，根据什么提出这个问题？

在 20 世纪 20 年代，主要由于 Langmuir 的贡献，多相过程的动力学开始迅速

发展。同时,根据 Langmuir 的吸附模型引入了以他的名字命名的等温线,并且公式化。在多相催化反应动力学中还出现并很活跃地应用了与质量作用定律类似的双维的类似定律——表面作用定律。

催化过程的形式动力学的发展,一般说来,和气相以及液相中类似过程动力学的发展十分类似。然而,如果在后两种情况中所有处理都很正常的话,也就是说,观察到了一级、二级以及三级的反应,那么,早在 Langmuir 的工作中就已经注意到,在多相催化反应中,他的等温线仅在特殊的情况中才有效,而一般观察到的,大都是按组分的复杂的分数级的反应。这样的事实才导致一些学者发展了称之为在非理想吸附层中进行的催化过程的动力学,换言之,假定表面存在着原生的或诱导的非均一性,并引入了活性中心按吸附热分布的函数,或者吸附物种之间相互作用的定律。这些概念对实际的多晶催化剂来说是无条件正确的。在解释催化作用的动力学方面获得了很大成功[21]。可以从理论上论证 Freundlich 等温线,推导出 Temkin 等温线,以及奠定 Roginskii-Zeldovic 方程和分数级数反应的理论基础。但是所有这些无可怀疑的成就,却埋藏着一定的和所得结果与非单值性有关的危机。因为按吸附热选择活性中心的分布函数,或者对吸附物种给出一定的相互作用形式,虽然可以解释所有随意的结果,当由研究表面的物理方法有了重要进展,成功地确定了表面非连续的不均一性以及吸附及反应动力学,甚至在理想的原子纯单晶表面上也不服从简单的 Langmuir 概念之后[22],情况就变得更加复杂了,正如本书在第二章中已详细描述的那样。需要在微观水平上对在理想单晶表面上于小覆盖度时最简单的催化反应动力学进行分析,因为对这样的观察不仅所有计算比较简单,而且在这种情况下,可以认为表面是均一的,在吸附物种之间也不存在相互作用[23]。

任何最简单的表面反应至少都有两步:反应物依次“到达”的步骤和它们“相互作用”的步骤。这里的“到达”并非是一种反应物到达表面,而是它沿表面迁移,或者到达第二种反应物处,或者到达发生其转化的中心上。这才是表面上的迁移的步骤。

现在就来讨论对表面反应动力学来说极为重要的问题。那就是“表面作用定律”的适用性。如众所周知,在这样的定律中,进入的应该是局域浓度,但一般都用平均值,即相对于总中心数的吸附气体总量所取代。因此,也就是吸附物种的平均浓度,在气相和液相中,由于分子的混乱运动,任何动力学上的特征都是平均的。如果观察一下涨落作用不大的情况,也就是宏观参数的变化赖以为表征的尺度,在和分子间平均距离相比较的各种情况中都会引起和统计平衡很大的偏离,在这样的情况下,就要用局域浓度来取代平均值。这种假定的正确性对表面过程来说应该是可以证明的。因为已经了解到表面上的迁移,通常重要的是要活化,同时,表面上的物种,在其迁移时还不是自由的[23]。

还应该注意到大都数吸附等温线并没有考虑表面迁移。Langmuir 等温线,由

于吸附平衡的关系,甚至允许物种穿过气相,也就是说[24],沿表面迁移。然而,实验指出,表面迁移过程的活化能显著小于脱附的活化能,所以,需要观察一下不经过吸附-脱附步骤,而是直接沿表面的扩散过程。

1. *表面扩散的实验数据*

表面扩散的重要性已经讨论很久了。现在已有研究这一现象的一般的实验材料[25]。系统研究吸附原子的扩散始于铯(Cs)原子在钨表面的扩散,这是早在1932年由Langmuir和Taylor等进行的[26],他们发现,在覆盖度 $\theta=0.03$ 时,扩散系数的指数前因子等于0.2 cm^2/s,而迁移活化能 $E_M=60$ kJ/mol。这大概等于脱附活化能的1/5. 在这个工作以后,根据扩散和脱附活化能之间的重要差别,做出了有关吸附原子可以在表面上漫游,同时依然是吸附着的结论。

在这一领域内的重要进展是在利用电子发射研究表面扩散的过程[27]之后,借助于这一方法,Gomer等研究了多个吸附剂-吸附质的体系,特别是化学活性原子,如H、O和N(表7-2),E_D/E_M 的值和Langmuir和Taylor所发现的十分接近[28,29]。

表7-2　化学吸附原子扩散的活化能[30]

体系	E_M/(kJ/mol)	E_D/E_M	体系	E_M/(kJ/mol)	E_D/E_M
O/W	126±6	4.3	H/Ni	29±4	9.2
N/W	147	4.4	H/Pt	19	13.4
H/W	67±13	4.3	O/Pt	143	2.5

不久以前,Gomer借助于电子发射技术,提出了测定扩散系数的方法[31]。他是以电子流,即发射噪声的涨落和被研究物质在表面上发射层的吸附密度的涨落之间的关系为依据的。平衡层中密度的涨落本身也和扩散系数有关[32]。利用这一方法,Chen和Gomer[33,34]测定了氧原子和CO分子在W(100)上扩散系数和覆盖度的关系,在氧原子的情况下,发现在 $\theta=0.25$ 时,活化能发生了从60～92 kJ/mol显著的变化。这可以和吸附质层中侧面的相互作用以及可能形成超结构P(2×1)相关联。该点上扩散系数的指数前因子在覆盖度从 $\theta=0.3$ 减小至 $\theta=0.2$ 时,从 10^{-4} cm^2/s 迅速下降至 10^{-6} cm^2/s。进一步降低覆盖度时,和活化能不同,它将继续下降。在极限的零覆盖时,就只有很小的值:10^{-10}～10^{-11} cm^2/s。这一事实迄今尚未找到解释。对CO的扩散,在扩散系数和改变浓度的行为方面并未发现有类似的效果。

在文献[35]中,利用相同的方法研究了氢和氘原子在钨(110)晶面上的扩散。作者发现,在温度低于150 K时,扩散系数不再和温度有关,这说明从活化扩散过渡到了隧道传递。Gongar等在相同条件下并未观察到这样的过渡[36]。Braun和Pashickii对这一效应提出了另一种解释,他们认为在低温时,扩散同样是要活化

的，然而处于活化状态的吸附原子无需晶格声子激发，可以借助于发射电流的电子，也就是说，不存在温度关系[37]。

Ehrlich 和 Hudda[38] 于 1966 年首先利用离子发射研究了钨在不同定向晶面上的自扩散。可惜在这个方法中，由于对垫板以及扩散的吸附离子选择不当，同时，又受到离子发射中可能得到的映像的限制，并没有得出有益的数据。事实上，扩散系数还可以根据研究原子位移平方的平均值计算出来。可以预见到在某些现代装置中，借助于迁移物种的蒸发场，接着使用质谱仪记录的办法，是有可能鉴定出迁移物种的。在表 7-3 中综合列出了不同金属原子在金属的定向晶面上扩散的实验数据。

表 7-3　不同金属原子在钨的定向晶面上迁移的活化能 E_M(kJ/mol)和指数前因子 D_0(cm^2/s)

原子	物理量	(110)	(211)	(321)	原子	物理量	(110)	(211)	(321)
W	E_M	87.7±6.7	82±8	79.8	Ir	E_M	68	51.2±5	—
	D_0	$6.2\times10^{-3\pm1.1}$	2×10^{-2}	10^{-4}		D_0	10^{-5}	5×10^{-7}	—
Ta	E_M	75.6	46.2	63	Pt	E_M	66	—	—
	D_0	4×10^{-2}	0.9×10^{-7}	—		D_0	3×10^{-3}	—	—
Mo	E_M	—	55.4	52.5	Si	E_M	67.6±6.7	—	—
	D_0	—	9×10^{-7}	1.2×10^{-7}		D_0	$3.1\times10^{-4\pm1.3}$	—	—
Re	E_M	100.8	84	—	Pd(Ni)	E_M	49	—	—
	D_0	1.5×10^{-2}	$2.2\times10^{-3\pm0.4}$	—		D_0	—	—	—

在前苏联化学物理研究所中，Kisljuk 等[39] 设计了一种宏观方法，通过迅速把一段催化剂加热，借助于热脱附以测定扩散系数，中断加热和使体系达到热平衡之后，在稳定状态下保持一定时间，而后对同一段进行反复的热脱附，用这种方法可以研究氧在多晶铂上的表面扩散。

由上述数据得出的基本结论是：表面扩散可以把扩散系数用一般的Arrhenius公式表示出来：

$$D = D_0 \times \exp(-E_M/RT) \tag{7-4}$$

表面迁移的活化能位于脱附活化能的 1/3～1/10 之间，一般相当于 20～60 kJ/mol，而指数前因子则从 10^{-2} cm^2/s 变化至 10^{-6} cm^2/s。

评估指数前因子的最简单的尺度 $D_0 \approx vl$(其中 v 为运动的特征速率；l 为跳跃的平均长度)，在 $v=10^4\sim10^5$ cm/s 时，$l=10^{-8}\sim10^{-7}$ cm 时，$D_0=10^{-4}\sim10^{-2}$ cm/s。由表 7-3 的数据可见，通常的数据就位于这个范围之内，有时也能在十分小的 D_0 方面可观察到显著的偏离。但是，对结果做一些校正，正如在 Bassett 自己的综述文章中注意到的那样[40]，一般都可以恢复到“正常”的值。

2. 吸附原子的迁移理论

通常，实验工作者并不报道实验的精确程度，然而，按照 Tsong[40] 的看法，在

现代实验工作中，测定活化能的误差一般有 10%，这就将使指数前因子的误差高达 1～2 个数量级。这样的情况使创建相互适应的理论变得非常困难。在测定精确度如此低的指数前因子的情况下，即使计算和测定的扩散系数相互一致，也不足以证明采用的理论上的假定是正确的。

根据这一理由，在处理实验数据以及在对扩散系数做不同的经验评估时，对化学吸附原子——固体体系，一般都直觉地采用已很了解的最邻近联结点间跳跃的模型[22]。按照这个模型，迁移将通过吸附物种从起始联结点到一个邻近联结点依次跳跃的方式进行。扩散系数则以跳跃长度平方的乘积写出，也就是以晶格周期除以跳跃频率，后者，例如可以根据过渡态理论算出。根据这一模型对扩散系数做最简单的评估，可以给出合理的值，后者在该值范围之内和由实验观察到的很一致。

当吸附物种沿一定方向可“飞跃”任意距离时，那就是另一种情况了。在这一种情况下，扩散系数将由大大超过晶格周期的跳跃的平均长度所决定，同时，由于任何带有强化学吸附体系的固有的困难，只有严谨的十分复杂的量子化学计算才有可能证明这些论点中的一种的真实性。因此，问题不在于迁移模型的选择，而在于说明吸附物种实际上是怎样在表面上迁移的问题。

可以注意一下，已广泛应用的过渡态理论，据分析，迄今为止，还不能证明其中任何概念的正确性，因为在该理论中，从未研究过活化复合物分解之后反应产物的行动[25]。也就是说，实际问题涉及经过位能垒落下的物种到哪里去了的问题：在晶格结点附近，还是在与之相距任意的距离处？这显然不能借助于过渡态理论获得解决。

文献中已有少数包含很多参数可调的计算扩散系数的理论方法[41～43]，但其结果都不能对迁移机理做出具体结论。

在许多描述表面扩散的工作中[44]，对化学反应常采用已知的 Kramers 模型[45]。按照该模型，物种沿反应坐标在偶然的力的作用下运动，并有效地按模型和热容体相互作用。注意到 Kramers 的理论和过渡态理论一样，也只给出了气流沿反应坐标穿越鞍点的物理量，对化学反应来说，位能阱只要两种配置就很充分了。然而，对按给定的转运点，在周期性的位能中进行表面迁移时，一般地说，在位能阱的数目上并无限止。问题就在于在怎样的位能阱中落入物种则需要特别的研究。迄今还没有给出列举这种分析的文献，但是可以认为吸附原子仅能在邻近结点之一中跳跃。

除了分析研究吸附物种的表面扩散之外，近年来，通过数学解分子动态学方程研究这个问题却得到了明显进展[46～48]。

在文献[23]中，详细研究了表面迁移的模型，其中为了描述能量的弛豫和 Kramers 理论一样，利用了 Forker-Planck 方程，但是以明显的形式，在动力学方程的对流项中考虑了表面位能的周期性。从而不仅可以在邻近结点中，而且在更远

的结点之间也可以算出跳跃和概率。另外,还对能量扩散系数也给予了很大注意。因为它与 Kramers 问题中的摩擦系数有关,同时,对像迁移概率远远小于固体中的音速、能量又高于迁移活化能的物种的运动速率的重要情况,也得出了分析的表示式,其中只含有可以确定的、期望的参数。

吸附物种迁移的定性情况是这样的:假定物种在起始时处于表面位能呈周期性的某个位能阱内(图 7-5),在这种情况下,能量 $E_0<0$ 的不灵活的吸附原子不可能沿表面移动,因为对这样的原子来说,隧道效应的概率很小(如果温度不过分地低,因此,具有活化扩散的话,甚至对氢原子通过隧道也可以忽略不计)。和固体声子的相互作用,可以确定给定阱中按能量的平衡分布。因此,物种有最终的概率落入带有正能量的状态之中。在这样的状态下,它可以和表面结合并沿其移动,运动的平均速率 v_a 取决于阱的深度 V_a,可以写成表示式 $v_a=(2V_a/m_a)^{1/2}$(其中 m_a 为吸附原子的质量),同时明显地提高了和给定温度相当的、而实际上又与之无关的有特征的热速率。

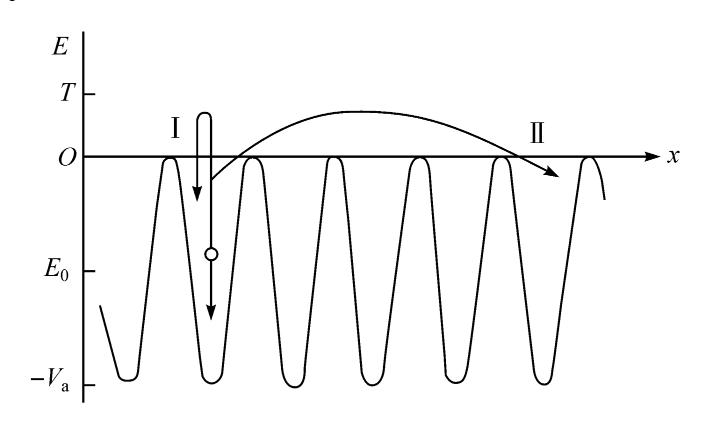


图 7-5 吸附原子在周期性表面场中的运动

Ⅰ. 迅速弛豫 $\lambda\ll1$; Ⅱ. 慢性弛豫 $\lambda\gg1$

在迁移状态下,同样应该确定 Boltzmann 分布。这可以作为预先激发至能量约为 T(在体系中,单位 $k=h=1$),而后减活至最可能的低能状态那样提出。因此,吸附原子在迁移状态中就有一定的寿命,后者的量级和 $E>0$ 时的能量弛豫时间 τ_r 相当。考虑到 τ_r 和在各个位能阱中的飞行时间 $\tau_t=a/v_a$(其中 a 为晶格中位能的周期)之间的比值,发射物种的淌度参数 $\lambda=\tau_r/\tau_t$(图 7-4)定性的有不同形式。于 $\lambda\ll1$ 时,吸附原子将以最大概率重新返回起始的结点,同时,以相当小的概率落入邻近的一个阱中。因此,在 $\lambda\ll1$ 时,就会实现在最邻近结点内跳跃的模型。当淌度很大时,$\lambda\geqslant1$,就完全有向远处跳跃的概率,其中,跳跃的平均长度的量级为 $l\approx\lambda_a$,所以很清楚的是,要决定扩散的特性,就必须不仅要算出物种在位能阱中的寿命 $\tau_l=\tau_r\exp(V_a/T)$,而且还要有淌度参数 λ。

在 $\lambda\ll1$ 时,物种运动范围的量级为 a,而整个跳跃过程则应该用量子力学来描述。同时,在淌度很大时,$\lambda\gg1$,有两个显著不同的时间量 τ_l 和 τ_r,这就使任务大大地简化了。

用时间 τ（在位能阱中，物种振动周期的量级）表征的微观过程，首先应该写成量子力学的，而以 τ_r 表示的实质上是更慢的过程：这可以通过考虑吸附原子沿表面的移动，同时又有能量弛豫，用某些动力学方程写出来。因此，在 $\lambda \gg 1$ 时，任务可以分成两个阶段：第一阶段研究周期性位能表面中的量子力学运动和计算物种向晶格声子传能的转移概率；在第二阶段，导出和研究动力学方程，并借助于后者，利用计算机计算出转移概率并得到必需的迁移特性。

这个程序已经实现。对表面扩散系数得到了如下的理论表示式

$$D = (av_0/2)(1 + \lambda/2)\exp(-E_M/kT) \tag{7-5}$$

在式(7-5)中，除了实验测得的能量 E_M 之外，没有可调的参数。前者恰好又能由相当精确的试验求得。对参数 λ 来说，在很重的物种的情况下可以写成

$$\lambda \sim \sqrt{m_a}\, T V_a^{-5/2} \tag{7-6}$$

可见，行驰距离的长度，对更轻的原子来说很小，同时，随着活化能的减小，增加得却很快。

所得理论表示式已被用来计算 W 原子沿 W 的扩散：对 $V_a = 1$ eV，$m_a = 3\times10^{-22}$ r，$E = kT$，$T = 300$ K，$a = 3\times10^{-8}$ cm，$v_a = 0.5\times10^5$ cm/s，$\tau = 6\times10^{-13}$ s，得 $\lambda = 3\sim5$。因此，行驰的距离远远超过晶格周期。指数前因子 $D_0 = 5.8\times10^{-3}$ cm^2/s。当迁移活化能减小时，λ 则迅速增大，可以达到数十。

还注意到发展中的理论的一个重要特点，那就是可满足扩散的 Einstein 关系式 $\langle x^2\rangle = 2D_t$。这自然和迁移机理无关。位移的平方 $\langle x^2\rangle$ 可以决定扩散系数 D，但并不能对迁移得出如此重要的特性，即把它看作是跳跃的平均长度和跳跃的频率。然而，如果实验数据还可用来算出 $\langle x^2\rangle$，那么就可以决定淌度参数 λ，并因此弄明白表面迁移的机理了。然而，注意到和现时应用的相比，对可靠测定 $\langle x^2\rangle$ 还需要大大增加统计数据。需要增加观察时间是不现实的，因为后面受到吸附原子脱附的限制。

研究过的扩散系数的概念和重要的实验十分一致。其中值得特别强调的是前苏联化学物理研究所的结果和由最可靠的办法，也就是说，和那些根据 Tully[46] 提出来的迁移分子动态学计算所得的结果十分一致。这些工作还支持了吸附原子在一次跳跃后还可能迁移较长距离的推断。

3. 迁移在表面反应动力学中的作用

正如已经注意到的，任何简单的表面反应都由两个步骤所组成：吸附物种的迁移和相互作用本身。

在对表面反应有直接意义的一维和二维情况下，对扩散控制的反应进行的理论研究指出，这和三维情况中的不同。这里，一般地说，不必要引入确定的速率常数，也就是说，利用形式动力学方程。这一结论可由 Ovchinnekov[49]、Timashev[50]、Slinko[51] 等的工作中见到。在这些工作中，利用的是传统的、在三维情况下认可的

近似方法，即物种的传输用扩散方程描述，而化学反应则用一些边界条件。

体相和表面扩散控制反应动力学重要的定性区别的主要依据就在于扩散的特点。如果在三维情况中，参与者的碰撞概率很小并等于物种大小和相互之间距离的比的话，那么，在单维和二维情况中，不管覆盖度怎样，这一概率总是等于1。

也就是说，根据这个原因，正如已经指出的那样，在表面进行的反应的动力学特性将取决于扩散速率和碰撞动作的有效性。也就是扩散和动力学常数之间的相互关系。要求过程的时间进程和由形式动力学方程在控制步骤是相互作用本身的动力学区获得的关系相符合。以此为依据，正确描述物种碰撞的动力学就变得很重要。

这里，还要强调一下对表面反应作形式动力学描述的可能性，其必要的条件是物种的高运动性，即 $\lambda \gg 1$，或者说，反应的概率很小的情况。在任何情况下，实际上都需要用局域浓度取代进入表面作用定律中的平均浓度。

现在来仔细考查一下吸附物种A和B之间，在低覆盖度下，$\theta_A \ll \theta_B \ll 1$ 时的 $A+B \longrightarrow C$ 型的反应[52]。由于吸附物种在单个中心上，反应物有很长的寿命。能够看出，流动性很小，同时，参与者沿反应流动，如果它们不相等的话，在一般情况下可以很不相同。负有接近反应必要距离的活性成分看得出只有其中之一。这里采用反应物A，而它的伙伴——物种B，在反应特征时间内实际上并未迁移，只是占据着某个固定的表面中心。

采取表面上的这些中心是混乱分布的。而且有不同的具体构型，表面上活性物种的寿命一般地说又是不同的，最快的反应将在物种B密集的部分中进行。而后，其在反应产物效率中的贡献将被加入到已具有某种平均密度的物种之中，最后，后者将把稀疏的构型本身“毁灭掉”。这时，如果对每一个反应构型，甚至可以写出某种一定的速率常数，那么，在统计的平均结果中，由于 k 和局域密度的关系，总的产物收率和时间将有很复杂的关系。

对于反应的行为可采用如下的模型。因为物种B强烈地和晶格键合，说明平滑表面的位能对物种A的运动有相当大的干扰，由于碰撞的关系，活性吸附原子A可以通过多声子过程，或者借助于高频率的局域振动很容易地放出大小为 $\sim kT$ 的能量。碰撞的结果是，物种A将以很高的概率占有与B邻近的结点。可以认为，物种A和B的碰撞概率 ω 会导致反应，而活化原子A占有与B邻近结点的概率则是 $1-\omega$。

分析这个模型可以指出，当活化物种A在所有被B覆盖的表面范围内作双维迁移时，表面化学反应可以写成动力学方程(7-7)

$$\theta_A = -\tau_{ch}^{-1}\theta_A \qquad (7-7)$$

然而速率常数 τ_{ch}^{-1} 和物种B的密度并非成直线关系。在图7-6中定性地给出了 τ_{ch}^{-1} 和 θ_B 的关系。可见，在 $\theta_B \approx \lambda^{-1}$ 时，将发生反应级数从 $\lambda\theta_B \ll 1$ 时的二级，变化至 $\lambda\theta_B \gg 1$ 时的一级。在 $\theta_B \ll \lambda^{-1}$ 时的速率常数可用下列形式表示

$$k = \frac{4\omega v_a a}{1+(1+\omega)/\sqrt{2}} \exp(-E_M/kT) \quad (7-8)$$

按照式(7-8)，k 与淌度参数 λ 无关，然而在模型中已经设置了 A 有很大的活动性，根据式(7-7)，评估于 $\omega=1$ 时的指数前因子，可给出值 2×10^{-3} cm^2/s。

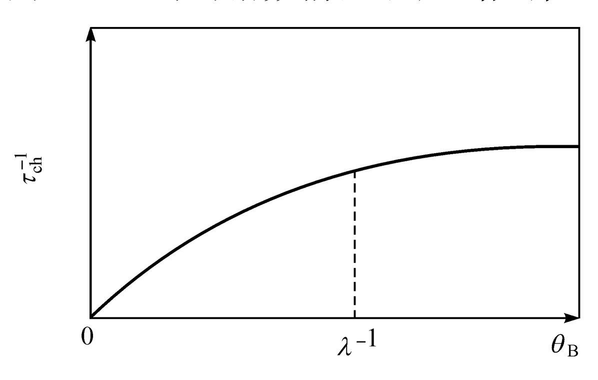


图 7-6 反应速率常数与物种 B 密度的关系

再强调一下，所述方法与上述传统作者 Ovchinnekov 等的工作不同之处，在于他们并没有给出描述形式动力学的过程，也就是说没有导出速率常数与时间的关系。首先，要指出的是仅根据显著超过晶格常数的跳跃机理的迁移是可以描述形式动力学的，但这只用了速率常数的语言作了描述。另外，在形式动力学语言内，反应 $A+B\longrightarrow C$，在 θ_B 为常数时，($k_{eff}-\theta_B$ 的线性函数)，一般可写成 $\theta_A=-k_{eff}\theta_A$。这里要指出的是，$k_{eff}$ 并非 θ_B 的线性函数：在 θ_B 不大时，k_{eff} 和 θ_B 成正比，而在大的 θ_B 时，一般与它无关，即反应开始时按二级反应，而以后则按一级进行。

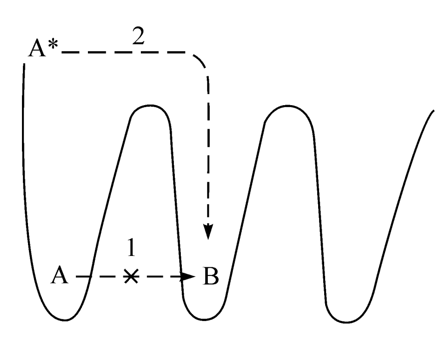


图 7-7 原子再结合的模型

1. 不可能再结合；2. 再结合途径

现在来看一下原始的原子再结合模型(图 7-7)。它可以形式地描述上述结果。假定两个邻近的吸附阱为物种 A 和 B 所占有，它们仅在这样的情况下才能相互作用，即物种 A 能转变成迁移状态 A^*，这时，过程的网络就可以形式地用下列公式表示出来

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^*; \quad A^* + B \xrightarrow{k_3} C$$

取$[A^*]$为 θ_A^* 的准稳定态，可得

$$\theta_A^* = k_1 k_3 \theta_A \theta_B/(k_2 + k_3\theta_B) \quad (7-9)$$

这样，在 θ_B 不大时，总的反应级数将是二级的，而在 θ_B 很大时，则是一级的。这一结果和上述某些公式是类似的：进入这个方程的速率常数并无物理意义而且和体系的微观参数无关。

最后在文献[53]中，研究了迁移原子在表面上再结合的动力学。这一过程的简单例子是脱附的缔合。形式上这个反应可以写成 $A+A\longrightarrow O$，看起来生成的分子迅速脱附，并且看不出对过程进一步进行有任何影响。对这样的情况，考虑到在挨近复杂结点中的跳跃式迁移和反应惟一的概率时，要精确解决这一问题，就需

要对反应进行时的渐近范围进行分析。

第二节　激发分子在催化剂表面上的寿命

为了进行催化反应,激发分子在表面上的寿命有很重要的意义。如果在 1000 Pa 的压力下,这个时间超过了分子和表面一个原子之间的撞碰周期 10^{-5} s,那么自然就可以期待激发分子有显著的影响,可以指出,这样的影响即使在寿命不长时也很明显。可惜的是,决定激发分子在表面上寿命的实验工作常写成 1。在理论工作中也已有人算过分子在振动激发态下的寿命。

一、振动激发态分子的生成概率和寿命

在以上几章中,已经列举过许多注意到放热反应中生成振动激发态的工作。放热过程乃是任何催化转化——化学吸附的必要步骤,在催化过程的放热步骤中,激发分子的生成概率取决于振动或电子能的弛豫机理。显然,在这样的情况下,当减活过程相当难的时候,激发分子的效率就会很高。因为激发分子的振动量子实际上超过固体的声子的能量,而减活过程一般是保持着多声子的,因此,可能性不大[54]。

现在先来观察一下吸附时释放的能量向体系振动自由度转移时生成振动激发态分子的概率。为了能使分子作为整体的平动能量向内部振动能转移,吸附的能量 D_{ad} 就应该大于 $h\omega_0$:$D_{ad}>h\omega_0$(其中 ω_0 表示分子的内部振动频率)。如果 $D_{ad}<h\omega_0$,为了能使内部振动激发也是有可能的。但是,和吸附分子接近的吸附剂的原子(或分子)就要积聚振动能 $h\omega_0\gg kT$,(考查了测定温度下的情况,对大多数双原子分子来说,$h\omega_0$ 约为几千度)这样的涨落是绝小可能的。此外,在能量涨落时,$D_{ad}<h\omega_0$ 还将发生非激发分子的脱附,因为在这样的情况下,根据各物理量的量级,脱附的概率 W_d 将远远超过振动激发的概率 W_e

$$W_d/W_e\approx\exp\left(\frac{h\omega_0-D_{ad}}{kT}\right)\gg 1 \qquad (7-10)$$

也就是说,脱附比之激发进行得还要快,所以产生了这样的概念,即只有在吸附能很大时,才能生成振动激发的分子。

现在再来探讨一下吸附分子振动激发的可能机理。可以假定,激发有两种途径:①分子碰撞表面时就被振动激发,并在吸附位能阱中迁移至很深的能级,最后吸附分子在位能阱中占据了和吸附剂温度相对应的低能级;②分子在和表面碰撞时迁移至吸附阱中一个高能级上。而后在位能阱中,随时间逐步地在不同能级之间迁移而减活以激发分子内的振动。

因为在位能阱中(也就是仅损失入袭分子的动力学能,大小为 kT),在高能级上的吸附概率远远大于在深能级上的吸附概率,所以,由实验测得的吸附概率 W_a,

大概和在高能级上的吸附概率相等。在计算振动激发的概率 W_e 和迁移弛豫的概率 W_R 时，有如下的基本见解：在迁移模元中贡献最大的属于位能变化最强的那一部分，也就是说，具有推力最占优势的那一部分。

分子迁移至更深的，同时又具有激发分子内振动吸附能级的概率，可以把它看作分子碰撞器壁时的振动激发概率来计算，这时分子从任何吸附能级迁移的总概率将和分子在该能级上的滞留时间成正比。在吸附能级上的滞留时间取决于热减活的速率，也就是说取决于邻近吸附能级与固体晶格声子之间能量的转移速率。

感兴趣的是，于吸附时以式(7－11)表示分子内激发的总概率 W。这是把可能发生分子振动激发转移的所有能级的加和，即

$$W = \sum_{D_{ad}+h\omega_0<E<0} \int_0^{\infty} W_e(E) N(E,t) \mathrm{d}t \tag{7-11}$$

式中：$W_e(E)$——从吸附能级 E 迁移至分子中同时带有振动激发 $h\omega_0$ 的能级 $E-h\omega_0$ 的概率[精确的等式：$nh\omega = h\omega_0$ 并不总是可能的(其中 ω 表示吸附分子的振动频率；n 表示整数)。但是，因为吸附能级由于和声子相互作用的关系比较宽，同时，还有未统计的分子本身的自由度(沿表面的移动和分子的转动)，那就可以认为总是会达到共振的。迁移概率和迁移至所述附加自由度的能量关系并不大]；

$N(E,t)$——能级 E 在时间 t 时的布居，后者是在上层吸附能级之一上捕获到分子时开始计算的时间，$N(E,t) \leqslant 1$，这是因为计算只涉及一个分子。

布居 $N(E,t)$ 在能量空间上服从于动力学方程

$$\frac{\mathrm{d}N(E,t)}{\mathrm{d}t} = \bar{n}(T)(h\bar{\omega})^2 \frac{\partial}{\partial E}\left[W_R(E)\frac{\partial N(E,t)}{\partial E}\right] - (h\bar{\omega}) \times \frac{\partial}{\partial E}[W_R(E)N(E,t)] \tag{7-12}$$

式中：$W_R(E)$——能量为 E 和 $E-h\bar{\omega}$ 邻接吸附能级之间迁移的概率；

$h\bar{\omega}$——这种迁移时发射声子的特性能量[如果晶格简单，那么 $\bar{\omega} \approx \omega_D$(其中 ω_D 为 Debye 频率)；如果在这种迁移中起主要作用的是频率为 ω_p 的光声子，则 $\bar{\omega} \approx \omega_p$]；

$\bar{n}(T)$——取决于晶格温度 T 的声子分布函数，$\bar{n}(T) = [\exp(h\omega/RT) - 1]^{-1}$。

式(7－12)是在下列假设下获得的：①两个邻接吸附能级的差远远小于吸附能量 D_{ad}，即

$$h\omega \leqslant D_{ad} \tag{7-13}$$

因为 $D_{ad} > h\omega_0 > h\bar{\omega}$，则式(7－13)总是可以满足的；②在邻接能级之间迁移时，利用或者吸收一个声子进行了减活。

注意到根据式(7－13)计算 W 时，并不需要知道 $N(E,t)$，而只需 $\int_0^{\infty} N(E,t)\mathrm{d}t$，这样，在 Laplace 算子按时间变换之后

$$\overline{N}(E,w)=\int_0^{\infty} N(E,t)\exp(-wt)\mathrm{d}t \tag{7-14}$$

必须知道 $\overline{N}(E,0)$。所以在式(7－12)中要引入 Laplace 变换，应该注意到对最上的能级($|E|<h\overline{\omega}$)，式(7－12)并不适用，这是因为对这些分子要考虑由于没有更高可以占据的能级的脱附概率。在这种不大的能量范围内，所有系数的变化都不大，同时和 $E=0$ 时的值相等，即

$$\frac{\partial N(0,t)}{\partial t}=-\overline{W}(o)\bar{n}N(o,t)-W_{\mathrm{R}}(0)N(o,t)+W_{\mathrm{R}}(o)\bar{n}(h\omega)\times\left[\frac{\partial N(E,t)}{\partial E}\right]_{E=0} \tag{7-15}$$

$$N(0,0)=1 \tag{7-16}$$

式中，$\overline{W}(o)$——吸附分子的断裂概率，前者仅在 $E=0$ 和 $T\neq0$ 时才可能，即式(7－16)的起始条件。

在式(7－12)、式(7－15)、式(7－16)中引入 Laplace 变换，可得

$$W\overline{N}(E,W)=\bar{n}(T)(h\overline{\omega})^2\frac{\partial}{\partial E}\left[W_R(E)\frac{\partial\overline{N}(E,W)}{\partial E}\right]-(h\omega)\frac{\partial}{\partial E}\times[W_{\mathrm{R}}(E)\overline{N}(E,W)] \tag{7-17}$$

$$W\overline{N}(O,W)=1-\overline{W}(o)\bar{n}(T)\overline{N}(o,w)-W_{\mathrm{R}}(o)\overline{N}+W_{\mathrm{R}}(o)\bar{n}(h\omega)\times\left[\frac{\partial\overline{N}(E,W)}{\partial E}\right]_{E=0} \tag{7-18}$$

式(7－17)～式(7－18)的最简单的精确解是在 $T=0$ 时，这时 $\bar{n}(T)=0$，即可得

$$\overline{N}(E,0)=\frac{1}{W_{\mathrm{e}}}(E) \tag{7-19}$$

同时代入式(7－11)，把按 E 的加和积分，得

$$W=\frac{1}{h\omega}\int_{-D_{\mathrm{ad}}+h\omega_{\mathrm{o}}}^{o}\frac{W_{\mathrm{e}}(E)}{W_{\mathrm{R}}(E)}\mathrm{d}E \tag{7-20}$$

于 $T\neq0$ 时，解式(7－17)和式(7－18)切不能用分析法进行，因为只需要近似的表示式。所以可根据 $W_{\mathrm{R}}(E)$是常数，也就是假定：$W(E)\longrightarrow\overline{W}_{\mathrm{R}}$ 取代来解。因为在减活时，能量 $h\overline{\omega}\ll D_{\mathrm{ad}}$ 是变化的。所以从位能成指数的迁移概率公式可见，$W_{\mathrm{R}}(E)$的关系式：$W_{\mathrm{R}}(E)\sim|D_{\mathrm{ad}}-E|$ 并不明显[55]。此外，按照式(7－11)，还需要仅在 $-D_{\mathrm{ad}}+h\omega_{\mathrm{o}}<E<0$ 范围内的布居值。考虑上述之后，很容易获得

$$\overline{N}(E,0)\approx1/[\overline{W}(o)\bar{n}(T)\overline{W}_{\mathrm{R}}] \tag{7-21}$$

为了对 $T=0$ 也保持极限迁移并获得等同的精确度，可以写成

$$\overline{N}(E,0) \approx 1/[\overline{W}_o(o)n(T) + W_R(E)] \tag{7-22}$$

最后,对任意温度时的 W 可得

$$W = \frac{1}{h\overline{\omega}}\int_{-D_{ad}+h\omega_o}^{o} \frac{W_e(E)}{\overline{W}(o)n(T) + W_R(E)} \tag{7-23}$$

计算一下分子转移成振动激发的概率,将要见到这个任务可以作为单维的,也就是说,可主要考虑分子在和表面垂直方向上的运动。把它写成如下的体系的 Hamilton 算子

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_F + T + V(R,r,x) + \mathscr{H}_m \tag{7-24}$$

式中:$\mathscr{H}_F$——晶体振动(声子)的 Hamilton 算子;

$\mathscr{H}_m$——分子内振动的 Hamilton 算子;

T——分子作为整体运动时的动力学能量算子;

V——和表面原子相互作用时分子的位能;

R——分子的重心和原子平衡位置之间的距离;

r——原子偏离其平衡位置的程度;

x——分子的振动坐标(x 表示分子中原子与其平衡位置的偏离)。

可以认为,V 发生重要变化时,特性距离 l 要比作为表面原子和分子原子零振动的振幅要大得多,即

$$x/l; \quad r/l \ll 1 \tag{7-25}$$

不等式(7-25)有可能用于激发理论以研究迁移过程。这里,从小参数 x/l,r/l的一级精度出发,式(7-24)可分成如下形式

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + V_i \tag{7-26}$$

$$\mathscr{H}_0 = \mathscr{H}_F + \mathscr{H}_m + T + V(R,0,0) \tag{7-27}$$

$$V_i = r\frac{\partial V(R,r,x)}{\partial r}\bigg|_{\substack{r=0\\x=0}} + x\frac{\partial V(R,r,x)}{\partial x}\bigg|_{\substack{r=0\\x=0}} \tag{7-28}$$

Hamilton 算子本征函数 $\mathscr{H}_0$ 中的变数 R、r 和 x 是可以分离的。已知 $\psi = \psi_R(r) \times \psi_m(x)\psi(R)$,如果分子作为整体的能量 E_t 小于零,那么,沿坐标 R 的运动是有限的。分子将移动进入位能阱 $V(R)$,为了一定起见,这可以选择 Morse 位能的形式表示

$$V(R) = D_{ad}[\exp(-2\alpha R) - 2\exp(-\alpha R)] \tag{7-29}$$

式中:R——分子的平衡位置,$R=0$;

α——对给定分子的常数。

对在这样一种阱内的高能级来说,分子的移动是准经典的,迁移主要在推力很大的部分中进行。这里把真实的位能式(7-29)用纯粹的指数位能取代也可以得到很好的精确度(图 7-8)。因为在这样的位能中,迁移的概率已是很好了解了[30]。可以求出需要的关系式 $W_e(E)/W_R(E)$。

另外,再写下

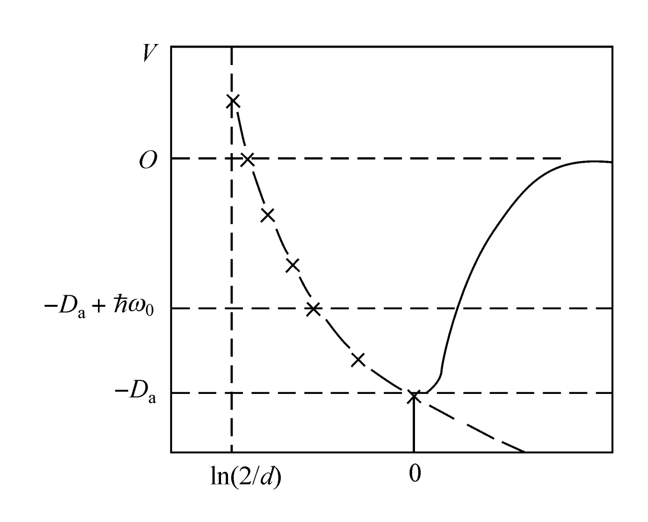


图 7－8　指数 Morse 位能的推力分差近似图

$$V_1(R) = U_t \exp(-\beta R) - U_2 \tag{7-30}$$

这时还需要满足以下条件

$$V_1(R) = V(R);\quad \mathrm{d}V_1/\mathrm{d}R = \mathrm{d}V/\mathrm{d}R;\quad V_1 R' = V(R');$$

$$R = -\ln(2/\alpha)$$

式中：R'——$E_t = -D_{ad} + h\omega_0$ 时，经典的转动点。

可以看出，当 $h\omega_0/D_{ad}$ 的变化范围很宽时（0.2～0.7），在 $\beta = 3.5\alpha$，$U_2 \approx D_{ad}$ 及 $U_1 \approx 2^{-3.5} D_{ad}$ 时，可以得到近似的 $V_1(R)$ 值。决定能量转移概率的激发位能式(7－28)，于 $V(R)$取代 $V_1(R)$时，将看出有以下关系

$$V_1 \approx AV_1(R)\beta r + BV_1(R)\beta x \tag{7-31}$$

式中：A，B——和分子绕表面转动的角以及和质量有关的单位，按次序的系数。

这时可得

$$W_R(E) = \frac{2\pi}{h}\left|\langle \psi\phi_1(r) A\beta r \mid \psi\phi_0(r)\rangle\right|^2$$

$$\times \mid < \varphi E - h\bar{\omega}(R) \mid V_1(R) \mid \varphi_E(R) \mid^2 \rho(E) \tag{7-32}$$

式中：$\psi\phi_0(r)$，$\psi\phi_1(r)$——和晶体振子零级及一级激发能相对应的表面原子的振动波函数；

$\varphi_E(R)$——分子的有限平动波函数，这和仅仅依赖于 ω(分子作为整体的振动频率的额定因子)获得的无限运动的波函数不同；

$\rho(E)$——包括声子的状态密度以及按分子自由度的状态密度在内的状态密度。

对 $W_e(E)$也能同样精确，但是应该代入 $\varphi_m(x)$以取代 $\psi_0(r)$。一般地说，$\rho(E)$将改变，然而在以后，这将忽略不计。现在利用弛豫转移概率的公式

$$W_a \sim \langle r\rangle^2 \left|\frac{1/4\pi^2(q_i^2 - q_f^2)}{\mathrm{Ch}\pi q_i - \mathrm{Ch}\pi q_f}\right|^2 \mathrm{Sh}\pi q_i \mathrm{Sh}\pi q \tag{7-33}$$

其中

$$q = \sqrt{8m/(D_{ad}-E)}/h\beta$$

式中：m——分子的质量；

下角标 i,f——分子起始和最终状态；

$\langle r \rangle$——原子零振动或分子内振动的振幅。

如果现在考虑 $h\bar{\omega} \ll (D_{ad}-E)$ 和 $\pi\sqrt{8m(D_{ad}-h\omega_0)}/h\beta \geqslant 1$ 以及 $h\omega_0/D_{ad} \leqslant 2$，那么，对比值 W_e/W_R 可得

$$\frac{W_e}{W_R} = \frac{(x_0)^2}{(r_0)^2} x^2 e^{-x} \tag{7-34}$$

$$x = \frac{\pi\sqrt{2mh\omega_0}}{h\beta}\left(\frac{h\omega_0}{D_{ad}}\right)^{1/2} \tag{7-35}$$

把式(7－34)代入式(7－22)，并考虑 $W \approx W_R$，对分子吸附时的激发概率

$$W \approx \frac{(x_0)^2}{(r_0)^2}\frac{D_{ad}}{h\bar{\omega}} x^2 e^{-x}\frac{1}{1+\bar{n}(T)} = \frac{m_A}{\mu}\frac{D_{ad}}{h\omega_0} x^2 e^{-x}\frac{1}{1+\bar{n}(T)} \tag{7-36}$$

式中：m_A——晶体原子的质量；

μ——吸附分子的折合质量。

现在回来研究一下十分重要的由式(7－36)应该观察到的同位素效应。按照式(7－35)，x 主要取决于分子的质量，但是，进入式(7－35)的物理量 $mh\omega$,并不随分子中两种原子的同位素取代关系，即 $x(H_2) = x(D_2)$而变，然而，$x(HD) = 1.06 \times (H_2)$，所以 $W(HD) < W(H_2) = W(D_2)$。对转动激发甚至还观察到了相反的关系。

根据文献[56]的数据，评估在铂表面上 CO 分子形成振动激发的概率时，得到了最小值 10^{-5}，由相同吸附参数评估这种分子的寿命时，得到的值不小于 10^{-5} s。应该注意到这些对 W 和 τ 的最小评估，在很大程度上和参数 α 有关。为了更严格地估算，还必须利用分子束在表面上散射的实验结果，才能恢复气体和表面相互作用的真正位能。

关于固体中杂质分子的振动激发态的寿命问题，近来有不少工作报道。在 Jortner 等的工作中[57]，对分子位能阱的模型也采用了 Morse 位能型。如果省略去形式上的复杂化，那么，在这些工作中，实际上是根据 n 次非谐振项考查了一阶激发理论中的弛豫转移概率(如果 $\omega_0 = n\bar{\omega}$,其中 $\bar{\omega}$ 表示声子的特征频率)。

然而，这样的多声子转移可以借助于低阶(三阶或四阶的)非谐振实现，但是，这已是在更高阶的激发理论之中。关于在 n 次声子转移中起主要贡献的问题也就是在一阶激发理论中的 n 次非谐振项，或者高阶激发理论中的低阶非谐振项的问题，这相当复杂。在一定程度上取决于杂质分子和晶体键合的特征。键合度越强，第二种情况的可能性就越大，只有在强键合的情况下，由于非谐振的关系，多声子转移才会通过掺杂分子在振动减活中起主要作用，所以应用在文献[57]中获得的公式乃是很值得争论的。按这种机理吸附的分子，只有在和固体中原子的键能相比时，有高键能的化学吸附时才重要。但是，甚至在这种情况下，如果分子比晶体

原子显著轻的话，那么，分子内的振动也将主要和分子作为整体时的局域振动相联系。分子内振动量子将转移到分子作为整体的所有振动之中，其时，正如已在前面指出的那样，转移的主要部分乃是具有推力占优势的部分[58]。

单位时间内的减活概率 W'_{R} 可以换算成一次碰撞时的转移概率 $W_{1\to 0}$ 来表示，再乘以每秒的碰撞数，即在吸附位能阱中分子的振动频率 ν_0，在这种情况下，高能级上分子平动态的能量密度和准连续光谱的相同，即

$$W'_{R} = \nu_0 W_{1\to 0} \tag{7-37}$$

$$W_{1\to 0} \approx \left(\frac{8\pi^2}{n^2}\right)\frac{m^2}{\mu(\alpha')_2} h\omega_0 \exp\left[-\pi\frac{2\sqrt{2mh\omega_0}}{\alpha' h}\right] \tag{7-38}$$

式中：m——分子的质量；

α'——指数位能 $U'\approx U_1\exp(-\alpha' r)$ 中的系数。

当讨论形成振动激发态的概率时，曾谈到过有关和分子离解能接近的能量转移问题。这里就来观察一下发生在吸附阱底附近的转移，并因此 $\alpha'\approx 2\alpha$。在写出式(7－38)时，同样认为分子的质量明显低于晶体原子的质量，同时 $h\omega_0 \gg 2\pi h\nu_0$，联系到这点，在式(7－38)中，并未在一个低吸附位能上引入分子的起始能量。如果通过特征吸附位能把 ν_0 表示出来，即

$$W'_{R} = \pi\sqrt{D_{ad}}\left(\frac{1}{\alpha}\right)\frac{m^{2/3}\omega_0}{\mu h}\exp\left[\frac{-\pi\sqrt{2mh\omega_0}}{\alpha h}\right] \tag{7-39}$$

可见幂指数却发现了不强的同位素关系：

$$\sqrt{\omega_0 m} = \left[\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}}(m_1+m_2)\right]^{1/2} = \frac{(m_1+m_2)^{3/4}}{(m_1 m_2)^{1/4}} \tag{7-40}$$

要强调的是，振动激发态的分子有很大的生成概率和寿命，这主要在没有考虑别的非声子减活机理进行的评估时获得。例如，曾经指出，在金属上的减活是按电子机理实现的[59]。因此，这里生成振动激发分子的概率应该很小。

在文献[60]中，已有人对上述近似方法进行过评估，认为计算中没有考虑位能吸引部分的概率。应该指出，在文献[60]的所有工作中，基本上也是利用了 Morse 的位能模型，这已经是近似的了，没有考虑吸引，正如已经众所周知的[61]，不可能导致结果有很重要的变化[61]。因此，文献[60]中的批评的理由也是不充分的。

二、表面上振动激发态分子的实验寿命

在本书第三章第二节中，已经介绍了根据光谱线宽（红外和低能电子衍射）来决定振动激发分子的寿命以及表面振动激发的困难性。同时还试图根据表面的振动光谱的工作和实验工作一起，对所有光谱线宽度的所有影响进行理论上的探讨。

Tobin[62]详细分析了吸附分子振动线的宽度：$\Delta\nu$，正如已经指出的，振动激发的辐射分解只有很小的概率：$\Delta\nu_{Rad} \ll \Delta\nu_{obs}$，而声子弛豫一般对观察到的线宽也只有不大的贡献。Person[63]指出，声子弛豫以及振动相位移（振动分子在与振动相断

开时，无能量变化的声子相互作用时振动分子中振动量子的弹性散射）之后，可以给出宽的红外线 $\Delta\nu = 10\ cm^{-1}$，很接近于实验值。例如，对在 Ni(100) 和 Ni(111) 上的 CO，实验求得的 $\Delta\nu = 10\ cm^{-1}$，恰好和理论上双声子的分解值完全一致。对大的振动频率 ν，寿命 $\Delta\tau$ 随声子数的增加成指数上升。在金属和半导体上，转移至电子-空穴对的激发能量对 $\Delta\nu$ 和 τ 都有相当大的贡献。在金属上，由于在振动激发时原子位置的变化而发生的偶极-偶极宽化机理有重要意义。在一些工作中，对振动激发线的"理论"宽度和寿命做了评估。

为了能根据吸附物种振动光谱的吸收线宽度来确定表面上振动激发寿命的新的可能性，是联系到 SEMW 光谱工作的发展（参见本书第三章第二节）而提出来的。在文献[64]中，把注意力放在这样的事实上，即在研究 SEMW 的吸收时，应用了不同辐射源得到了不同的结果。例如，在利用和 Al_2O_3 膜中与 Al—OH 944 cm^{-1} 的能带振动相应的碳硅棒作为辐射源时，得到了 $\Delta\nu = 100\ cm^{-1}$。在激光功率为 0.1 V 时，$\Delta\nu = 50\ cm^{-1}$，而对强功率 3 V 的源，$\Delta\nu = 20\ cm^{-1}$。在 H/W(100) 的体系中，也观察到过类似的效应[83,84]。特殊进行的研究[64]指出，在光谱带中心（944 cm^{-1}）以及在吸收谱带以外（1045 cm^{-1}）的吸收带宽度都和强度成线性关系；而在谱带边上的 948 cm^{-1} 和 940 cm^{-1} 处（带边吸收）则成非线性关系（图 7-9）。其中，与线性的偏离，在小功率辐射源时就消失了。在激光反射吸收光谱的实验中也同样观察到类似的结果[85]。也就是说，谱带两侧吸收的非线性减弱，在增大辐照能量时，就会有效的使其收缩。

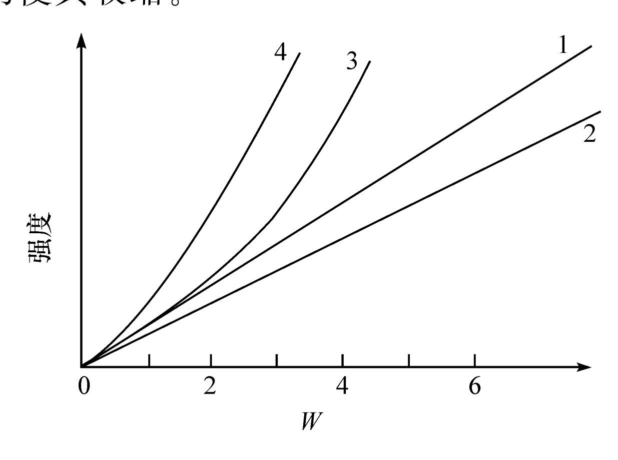


图 7-9　透射和分区辐照能量的关系

1. $\omega = 944\ cm^{-1}$；2. $\omega = 1045\ cm^{-1}$；

3. $\omega = 948\ cm^{-1}$；4. $\omega = 960\ cm^{-1}$.

正如已由测定指出的，在大功率下，光带宽度和源的功率成反比。因为发现的非线性并不能纳入有关饱和转移概念的框架之中。这就产生了这样的概念：那是以研究光带中的"断裂熔合"试验为依据的。已经指出过，在光带中心（944 cm^{-1}）是没有"断裂"的，而在频率 948 cm^{-1} 和 940 cm^{-1} 处，不规则的透射变化被锁定了。而在用来"熔合断裂"的大功率激光辐射的频率附近，弱的激光辐射吸收将减小，而在调整指向光带中心时，发现吸收却有所增大（图 7-10）[64]。进一步的研究指出，

这种带边吸收是由体系在光照时生成的激子(例如,电子-空穴对、Frenkel激子)引起的[86]。

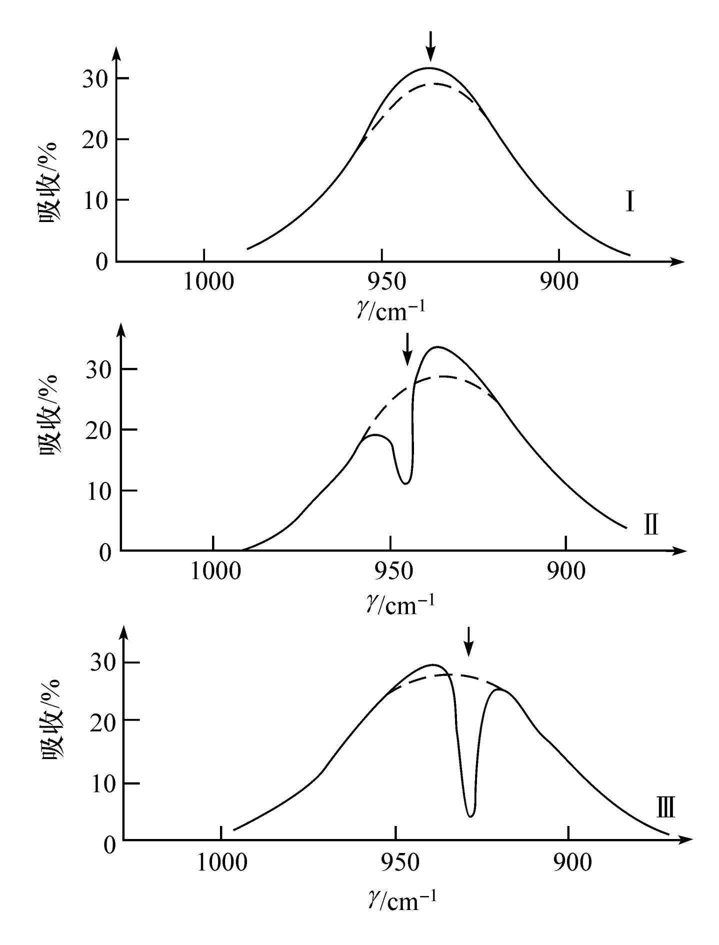


图7-10　天然氧化铝膜在连续激光(3 Watt)辐照时表面电磁波(SEMW)吸收光谱中的“断裂熔合”箭头示出的是激光辐照的频率

对解释所有观察到的效应已提出过模型。这基本上是以高度集合的吸附分子对光的非线性吸收为根据。所得方程就可以根据“断裂熔合”的宽度和深度来确定 T_1 和 T_2,也就是分别相当于振动和相弛豫的时间。

现在已有借助于皮秒弛豫技术,直接测定表面上振动激发寿命的第一个工作。但实验还暂时只限于高振动频率、大表面积和透明的吸附质。

在Heilweil等的工作中,研究了OH—基在 SiO_2[65,66]、云母上[67]和分子筛上[68]的振动激发寿命。O—H基中的振动迁移,用激光的IR脉冲激发;检测则用LIF法(参见本书第三章第二节)。这时约有10%的羟基转入 $\nu=1$ 的激发态。激发的孤立OH—($\nu\approx3660\ cm^{-1}$)基的寿命,在 SiO_2 上于293 K时 $\tau=204$ ps,在 CCl_4 溶液中,这个值约为159 ps,在苯溶液中 τ 值为87 ps,在熔融石英的体相中,对OH—基的 τ 值等于109 ps,而在分子筛ZSM-5上为 τ 值140 ps。对物理吸附水($\nu=3400\ cm^{-1}$)(1 nm^2 上有5分子水),τ 值等于56 ps。如果由时间 τ 计算IR光谱中OH—光带的宽度,可以得到值0.03 cm^{-1}。观察到的OH—基的线宽约为60 cm^{-1},即大2000倍。这就可以用来解释表面的不均一性和相位移后的现象。

对OH基团在云母上的激发态已得到了近似值:80～250 ns。振动频率大的

OH 基有长的寿命,最似真的弛豫机理是 O—H 价振动(约 3600 cm^{-1})的 $\nu=1$ 的量子互换成邻近四面体 SiO_4 的振动,并确立了 Si—OH 价振动(800～1080 cm^{-1})或者 Si—O—Si 键(400 cm^{-1})的变形振动的几个(3～5)量子[67]。

类似结果还从表面上 C—O 基的振动获得[69]。转移入价振动带(2096 cm^{-1})用皮秒激光激发。求得担载在 SiO_2 上的 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 配合物中的 C—O 基激发态寿命为 180 ps。这相当于交换了配合物本身内的 4～5 个振动量子的能量,或者从载体,例如,从 SiO_2 振动中取走的能量。在负载在 SiO_2 上的金属 Rh、Pt 或 Pd 物种上,C—O 基的激发寿命在吸附 CO 时要小 6～8 倍。显然,这里观察到了另一种减活机理——能量向金属的电子激发转移。

文献[66]的作者注意到,根据测定表面上振动激发的寿命($>10^{-10}$ s),可以假定在催化过程中有激发物种的参与。

三、表面上电子激发分子的实验寿命

和振动激发分子一样,电子激发分子在表面上的寿命实验数据也很少,而且这种研究还刚开始。

决定表面上电子激发的寿命,Avouris 和 Person(参见文献[70]中的综述)已有过报道。研究的基本上是物理吸附分子,例如在文献[71]中,物理吸附在 Al(111)上的氮分子,可以被 15 eV 的能量所激发,这时形成的电子激发的氮分子 $N_2(C^3\Pi_g)$,根据 LEED 光谱线宽测定的寿命为 5×10^{-15} s,可以迅速和金属中生成的电子-空穴对进行交换。测得的寿命 τ 要比气相中相应的 $N_2(C^3\Pi_g)$ 的值小 10^6 倍。

染料吡嗪(N═CH—CH═CH,环状)在 Ag(111)上第一吸附层中的电子激发态,也记录到了这样短的寿命,τ 值等于 5×10^{-15} s;在第二层中则为 3×10^{-4} s。吡嗪的激发取决于中间层 e^- 的转移,在 4 V 时是由 Ag 的 5p 带转移到吡嗪下部的空穴 π^* 轨道上。

在文献[72]中,应用精密的实验方法,测定了电子激发分子的效率和至金属距离 d 有关系。在 Ni 上吸附的脂肪酸,再在其上吸附三层吡嗪,在 $d\to\infty$ 时,寿命 $\tau(d)$ 力图趋向于 τ_0——自由激发的吡嗪分子的寿命;在平均的 d 时,观察到了 τ 的振荡。这取决于分子和从金属表面反射的辐射之间的相互作用。在 d 不大时,和金属的电子气可直接交换能量。这就只有很小的 τ 值了。

Campion 等[73]改进了文献[72]中的方法,并应用了三层组合的样品 Ni-不同厚度的 Ar 物理吸附层-荧光染料(吡嗪),从表面的距离 d,由 0.8 nm 至 10 nm 的范围内,辐射强度(电子激发态的寿命)与 d^2 成正比增加,在文献[74]中,染料分子从 SiO_2 层的银中析出。

物理吸附在金属上的各种电子激发的芳烃分子的寿命约为 10^{-15} s[75]。决定

减活的基本因素是电子由空穴部分中的激发吸附质向导带转移电子[71~74]。吸附芳烃分子间的电子转移可达 50 nm,这是在文献[76,77]中观察到的。

在上述例子中,电子激发分子在表面上的寿命很短,这就排除了参与催化作用的可能性。正如根据皮秒荧光实验所指出的,在绝缘体,如玻璃的表面上,寿命一般要长些。在分散的 CdS、TiO_2、Cd_3P_2、ZnS 和 Fe_2O_3 上,禁带中的激发将形成电子-空穴时,后者又迅速转移至表面($\tau \ll 10^{-9}$ s),这样的“对”在表面上重新结合时就会发出光来。吸附在 Al_2O_3 上的电子激发的吡喃经过 100 ns 和相当小的两个特征时间之后,就失去了激发。而吸附在 SiO_2 上孤立 OH 基上的激发的胺基吡喃,在 $\lambda=420$ nm 有寿命约 100 ns。吸附在半孪生 OH 基上的,在 $\lambda=370\sim400$ nm 时也有寿命 100 ns[78]。

测定电子激发分子寿命的进一步进展与新方法的研究有关。不久前出现了一种新的出色的研究表面的方法——一种可使激光辐射产生 3 倍谐振的光谱[1,79],该法具有单色的时间分辨——100 fs(10^{-13} s),即寿命的时间量级达一次振动。例如,激光对结构为(7×7)的 Si(111)表面作用时,会在小于 150 fs 的时间内消失。在这样的时间内,不可能使原子蒸发。这很容易计算,以热速率溜出的 Si 原子,在这段时间内总共只能飞过 0.1 nm。文献[1,79]的作者们认为,在这样短的时间内,禁带中的 Si 发生了电子激发,同时,Si 原子从有序位置上发生了偏离。

然而,已经知道,有相当长寿命的电子激发分子。例如,在 Ni 上 NO+O 的反应中,激发分子 NO_2^* 的寿命长达 79 MKS,接近于辐射的寿命。显然,吸附单态氧的寿命更长。O_2 在 Pt(321)表面上,借助于离子源的质谱,可以观察到[80,81],认为是由电子轰击 O_2 而激发生成的 $O_2(^1\Delta_g)$或($^1\Sigma_g^+$)的慢电子散射光谱。在 Kazanskii 及其同事们的 ESR 方法的研究工作中[82],也曾经假定过在表面上的 Cr^{5+} 的复合物中存在着长寿命的单态氧的复合物。

参 考 文 献

[1] Grunze M, Kreuzer H J. Kinetics of Interface Reactions (Proc Workshop. 24~27 Sept. 1986 Campohello). Berlin-Heidenberg: Springer, 1987, 541; 94~124

[2] Schmidt L D. Phys Basis Heterogeneous Catal Mater. Sci Collog (Gstaad 1974); New York: Batelle Inst, 1975, p.451~478

[3] Chamber R S, Ehrlich G. Surf Sci, 1987, 126(1): L325~330

[4] Norton P R, Tappnig R L, Goodale J W. ibid, 1977, 72(1): 33~47

[5] Schmeisser D, Jacooobi K, Kolb P M. Appl Surf Sci, 1982, V(11/12): 364

[6] Grunze M. Surf Sci, 1984, 129(1): 109~120

[7] Gomer R. Disc Farad Soc, 1959, N28: 23~50

[8] Tull J C. Farad Disc, 1985, 80: 291~309

[9] Steinbruchel C S, Schmidt L D. Phys Rev Lett, 1974, 32(3): 594~599; Phys Rev, 1974, B10(8): 4209~4215

[10] Ehrlich G. J Phys Chem Solids, 1958, 5(1): 47~63

[11] Kisliuk P. ibid, 1957, 3(1):95～103; 1958, 5(1): 47～63

[12] Adam J A, Doll J D. Surface Sci, 1981, 103(2～3): 472～481

[13] Harris J, Kasemo B, Tornquist E. ibid, 1981, 105(2～3): L281～296

[14] Adams J E, Doll J D. ibid, 111(3): 492～501

[15] Tully J C, C H Gilmmmmee, Shugart M. J Chem Phys, 1979, 71(4): 1630～1648

[16] Cassuto A, King D A. Surf Sci, 1981, 112(3): 325～340

[17] Boheim J, Breig W, Leuthauser H. ibid, 1983, 131(2～3): 258～269

[18] Alnot M, Cassuto A. ibid, 1981, 112(3): 325～332

[19] Monroe D R, Merrill R P. J Catal, 1980, 65(2):461～469

[20] Gland J L, Korchhak V N. ibid, 1978, 53(1): 9～28

[21] Kiperman S L. Introduction of Heterogeneous Catalytic Reaction. Moscow: Nauk, 1964, 605 (in Russian)

[22] Roberte M, Makki G. Chemistry of Boundary Surface of Metal-Gas. Moscow: Mir, 1981, 539 (in Russian)

[23] Kozhushner M A, Prostnev C A, Shub B R. Dokl AN USSR, 1984, 279(6): 1401～1404; Khim Fiz, 1936 5(1): 85～94 (in Russian)

[24] deBoer. The Dynamical Character of Adsorption. Oxford: 1953, Chapt. X

[25] Prostnev A S. Theoretical Aspects of Adsorbed Atoms at Lower Coverage. Master's Dissertation of Physico-Mathmatic Science. Moscow: 1986, Institute of Chemical Physics AN USSR (in Russian)

[26] Langmuir L, Taylor J B. Phys Rev, 1932, 40(3): 413～427

[27] Good Jr R H, Muller E M. Handbuch der Physik. Berlin: Springer-Verlag, 1956, 176～203

[28] Gomer R, Halm J K. J Chem Phys, 1957, 27(6): 1363～1376

[29] Lewis R, Gomer R. Surf Sci, 1969, 17(2): 333～345; 1970, 12(2): 157～176

[30] Ehrlich G. CRC Crit Rev Solid State and Mater Sci, 1982, 10(4): 391

[31] Gomer R. Surf Sci, 1973, 38(3): 373～393

[32] Mazenko G, Banavar J B, Gomer R. ibid, 1981, 81(2): 459～468

[33] Chen J R, Gomer R. Surf Sci, 1979, 79(2): 413～422

[34] Chen J R, Gomer R. ibid, 1981, 81(2): 589～602

[35] Di Foggoli R, Gomer R. Phys Rev, 1982, B25(2): 3490～3511

[36] Gongar V V, Kagan Ju M et al. Zhr Eksp Theo Fiz, 1983, 84(1): 249～259 (in Russian)

[37] Braun O M, Pashiskii E A. Surface, 1984, (7): 49～55 (in Russian)

[38] Ehrlich G, Hudda F G. J Chem Phys, 1966, 44(3): 1039～1049

[39] Kisljuk M U, Tret'jakov I I, Nortikoev R K. Kinet Katal, 1982, 23(5):1191～1199(in Russian)

[40] Bassett D W NATO ASI Ser B, 1983, 86(1): 63～108.; Tsong T T. ibid, 109～126

[41] Kitahara K et al. Surf Sci, 1978, 75(4): 383～402

[42] Metiu H et al. Chem Phys Lett, 1976, 43(1): 189～103

[43] Efrima S, Metin H. J Chem Phys, 1976, 65(7):2871～2882

[44] Banavar J R, Cohen M H, Gomer R. Surf Sci, 1981, 107(1): 113～126

[45] Kramers H A. Physica, 1940 7(4): 284～304

[46] Tully J C, Gilmer C H, Shngart M. J Chem Phys, 1970, 71(4): 1630～1642

[47] Mrusik M R, Pound G M. J Phys Chem, 1981, 11(70): 1403～1422

[48] Doll J D, McDowell H K. J Chem Phys, 1982, 72(1): 479; 1983, 78(10): 6275～6277

[49] Kaminskii V A, Okunev B N, Ovchinnekov A A. Dokl AN USSR, 1986, 251(3): 636～638 (in Rus-

sian)
[50] Belyi A A, Ovchinnekov A A, Timashev S F. Theor Eksp Chem, 1982, 18(3): 636~638 (in Russian)
[51] Kaminskii V A, Slin'ko M E. Dokl AN USSR, 238(2): 377~379 (in Russian)
[52] Kazhushner M A, Prostnev A A, Rozovckii M et al. Phys State Solid, 1986, 136: 557~567
[53] Prostnev A S, Shub B R. Kinet Katal, 1987, 28(6): 1402~1408 (in Russian)
[54] Maradudin A. Defects and Oscillatory Spectro of Crystals. Moscow: Mir, 1968, 2989 (in Russian)
[55] Mott N F, Jackson M. Proc Roy Soc, 1932, A137(3): 703~716
[56] Tret'jakov I I, Skljarov A V, Shub B R. Kinet Katal, 1970, 11(1): 166~175 (in Russian)
[57] Nitzan A, Mukamel S, Jortner J. Molec Phys, 1973, 25(3): 715~719
[58] Sune H Y, Rice S A. J Chem Phys, 1965, 42(7): 3826~3839
[59] Kovalevskii S A. Relaxation of Oscillatory Energy of Nitrogen and Deutrium on some Surfaces. Master's Dissertation of Physco-Mathmatic Science. Moscow: Institute of Chem、Physics AN USSR, 1978 (in Russian)
[60] Zhdanov B P. Theor Exp Chem, 1980, 16(2): 229~238
[61] Londau R D, Livshich E M. Quantum Mechanics; Non-Relativistic Theory. Moscow: Fizmat-Izdat, 1963, 702
[62] Tobin H. Surf Sci, 1986, 183 (1~2): 226~230
[63] Person B N. J Phys, 1984, 17(12): 4741~4752
[64] Shafranovskii P A, Prostnev A S, Kuzin R A et al. Dokl AN USSR, 1990, 311(1): 87~91 (in Russian)
[65] Heilweil E T et al. J Chem Phys, 1984, 81(1): 2856~2858
[66] Misevich J M, Houston R L, Merrill R P. J Chem Phys, 1985, 82(3): 2577~2590; 85(11): 5216
[67] Heilweil E T et al. Chem Phys Lett, 1985, 117(2): 185~190; 186 129(1): 48~54
[68] Cavanagh R R et al. J Vac Sci Technol, 1987, A5(4): 469~472
[69] Heilweil E J, Stephenson J C, Cavanagh R R. J Chem Phys, 1988, 88(8): 5255~5263; J Phys Chem, 1988, 92(20): 6099~6101
[70] Avouris P, Person N J. J Phys Chem, 1984, 88(5): 837~848
[71] Avouris P, Scheisser D, Demuth J E. J Chem Phys, 1983, 79(1): 488~492
[72] Dreshage K H. Ber Bunsenges Phys Chem, 1968, 72(2): 329~338; 73(6): 1179~1192
[73] Campion A, Gallo A R, Harris C B et al. Chem Phys Lett, 1980, 73(1): 445
[74] Wokaun A, Lutz H P, King A et al. J Chem Phys, 1983, 79(2): 509~518
[75] Anfiniad P A, Congrove T P, Strave W V. ibid, 1986, 90(2): 5882~5891
[76] Waldeck D M, Arivisators A P, Horris C B. Surf Sci, 1985, 159 (1~2): 109~125
[77] Kemnitz K, Murao T et al. J Chem Phys Lett, 1983, 101(4~5): 337~340
[78] Thomas J K. J Phys Chem, 1987, 91(2): 267~276
[79] Akhmanov S A, Koroteev N I, Painton G A et al. Opt Comm, 1983, 47(2): 202~208
[80] Kenner R D, Khan A H. J Chem Phys, 1977, 67(4): 1605
[81] McClellan M R, McFeely F R, Gland J L. Surf Sci, 1983, 129(1): 188~196
[82] Lipatkina N I, Przhoval'skii R K, Shvec V A et al. Dokl AN USSR, 1978, 242(5): 1114~1117
[83] Chabal Y J, Siervers A J. Phys Rev Lett, 1980, 44(14): 944
[84] Riff D M, Hanssen L M, Sievers et al. Surf Sci, 1985, 161: L559
[85] Voronov S A, Zhizhin G N, Jakovipev V A. Surface, 1987, (4): 85 (in Russian)
[86] 方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术出版社, 2003

第八章 催化剂的非平衡状态

第一节 多相催化剂的非平衡状态

相变并非是催化剂形成非平衡结构的唯一机理。低温时,特别是在均一部分的内部含有杂质的体系(或者如催化剂的氧化和还原状态),在催化过程中可以形成非平衡的近表面层,这时,和催化转化的速率相比,活性中心减活速率的降低,会使它保持活化状态。

催化剂 K 和反应物 R 的相互作用在最简单的情况下,可以写成如下形式

$$K + R \xrightarrow{1} KR^* \xrightarrow{2} K^* + P \xrightarrow{3} K + P \qquad (8-1)$$

在该网络中,第一步是生成中间复合物 KR^*,第二步则是由 KR^* 生成产物 P 和催化剂 K^*,在这一步中,原子间的距离以及价键角和催化剂 K 原来的状态不同,在第二步中,催化剂才返回(弛豫)到原来的状态。可以预见,还有更复杂的网络,如式(8-2)所示网络,催化剂由非弛豫状态 K^* 可逆转化成弛豫状态 K[1]。

$$\begin{array}{ccccc} K + R & \rightleftharpoons & & \rightleftharpoons & KR \\ \updownarrow & & KR^* & & \\ K^* + R & \rightleftharpoons & & \rightleftharpoons & KR^* \rightleftharpoons K^* + P \rightleftharpoons K + P \end{array} \qquad (8-2)$$

重要的是步骤,特别是催化网络式(8-1)中,步骤 2 的速率 r_2 和弛豫步骤 3 的速率 r_3 之间的关系。如果,$r_3 \gg r_2$,弛豫步骤在总过程的动力学中就可以忽略不计;如果 $r_2 > r_3$,就必须在催化中考虑非弛豫的特殊作用,也就是催化剂在某种意义上的非平衡活性结构。

如果结构 K^* 的活性大于结构 K 的,催化主要将通过"激发"的结构 K^* 进行。已经指出,表征催化作用的时间为 $10^{-2} \sim 10^{2}$ s,因此,如果弛豫时间接近或者超过这个值,就应该希望弛豫对催化步骤有很大的影响。

网络式(8-2)所示的那种形式,类似于催化剂是有活性不同的中心 Z 及 Z^* 的双中心体系。注意到弛豫过程对于吸附步骤而言产生的滞后,约在 60 年前已在 Zeldovich[2] 的论文中做过探讨。其中曾经指出,催化剂在吸附之后的再构,其缓慢性可以导致偏离稳定性和出现滞后现象等。如果弛豫作用相当的快,那示出的就会是 Langmuir 吸附等温线。

多相催化是由许多原子组成的一种体系,它们在吸附和催化条件下的弛豫,一般地说,速率总是很慢的,一般小于特别是化学相互作用的速率,正如已在本书第五章第一节中指出过的,这会导致催化中有代表性的非平衡效果。固体中更快的

过程是电子在催化剂表面和体相间的传输。

一、吸附和催化中的非平衡电子传输

吸附基元步骤中最简单的步骤——表面俘获电子或空穴,可以以不同的速率进行。研究锗、硅以及别的共价半导体上场效应的物理学时发现,“快的”表面态俘获截面 $\sigma \approx 10^{-13} \sim 10^{-15}\ \mathrm{cm}^2$(相当于俘获时间 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ s),而“慢的”表面态 $\sigma \approx 10^{-18} \sim 10^{-21}\ \mathrm{cm}^2$(相应于 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ s)。还观察到“超慢的”俘获截面 $\sigma \approx 10^{-20} \sim 10^{-30}\ \mathrm{cm}^2$ 的陷阱,这显然和吸附态有关,这就是说,在多种情况下,这样的超慢状态决定着表面的电荷和位能。在这种情况下,俘获时间在低温下可以在 $10^{-1} \sim 10^{3}$ s 的范围内变化。也就是说它等于或者超过了催化反应的特征时间[3],在这样的时间里,谈不上已在体系中确立起了电子平衡,犹如在所谓的“半导体催化电子理论”中已确认的那样[4]。

曾经在许多工作中研究过俘获电流载体时导电性的弛豫动力学(例如,文献[3]中的评论性文章)。最广泛的是 $\Delta\sigma_s(t)$ 对指数系列的分解定律,第一个指数代表电子俘获中心附近的再构,第二个指数则取决于更远的范围等。最成功的途径之一是所谓的 Gauss 定律

$$\Delta\sigma_s(t) \sim \Delta\sigma_0 \exp(-t/\tau_s)^a \tag{8-3}$$

式中:τ_s,a——参数。

正常在干燥介质或真空条件下 $a=0.3$。Kiselev 等曾指出过,Gauss 定律可以应用于许多有关 Ge 和 Si 表面上弛豫的实验数据[3]。特征弛豫时间 τ_s 按定律随温度增加而变,即

$$\tau_s = \tau_0 \exp(\Delta E_\tau / kT) \tag{8-4}$$

其中 ΔE_τ 强烈依赖于周围介质。

ΔE_τ 不能作为真正的活化能。关系式(8-3)中 $\Delta\sigma_s(t)$ 严格地说是非指数的,因此,ΔE_τ 只可以看作某种有效参数。对 Ge 以及某些别的半导体来说。τ_s 和 T 的关系不大,说明在这种情况下,半导体中价带和导带之间的电荷交换机理可能是隧道机理。

Frenkel 早就指出过,当俘获电子时,生成缺陷的概率将按 $\exp(\varepsilon_t/kT)$ 倍数增加。这里 ε_t 为半导体禁带中俘获中心的深度。消耗在生成缺陷的能量将为俘获电子过程中放出的能量所补偿。ε_t 越大,能量的多声子耗散效果就越小,表明生成缺陷的效应越明显。生成缺陷时的大部分能量将被转化成缺陷的振荡能。已如 Vineckii 和 Choldar[5] 所说,在离子晶体中形成缺陷的温度阈值 T_{Th},可用式(8-5)求出

$$kT_{\mathrm{Th}} \gg (\varepsilon_0 - \varepsilon_p - \varepsilon_a)/\ln(N^2/RV) \tag{8-5}$$

式中:ε_0——生成缺陷的能量;

ε_p——极化位的深度;

ε_a——俘获电子中心的深度,从导带底计算;

R——带内状态的密度(约 $10^{19}\ cm^{-3}$);

N——晶格交点数(约 $10^{22}\ cm^{-3}$);

V——晶体体积。

这就指出了对许多晶体来说,缺陷在很低温度下($T_{Th} \leqslant 150\ K$)就能生成。在表面上,可在能量更低时即能生成缺陷,所以 $T_{Th}^{(S)} < T_{Th}^{(V)}$(其中 S 表示表面,V 表示体相)。

偶然也有在缺陷上俘获电子,并招致俘获吸附分子的情况,在俘获所处的能级相当深时,放出的能量将比半导体的禁带半宽还大,这一般比晶格中声子的能量要大十数倍,跟随同时释放大量声子的传递能量的多声子过程的可能性并不大。因此,在吸附分子于无发光过程中俘获电子时,就会激发分子的振动模式,通常,吸附复合物的局部振动寿命要比凝聚介质的振动弛豫寿命高几个量级,在弛豫过程中,吸附分子就有可能进行化学转化或者吸附[3]。

在文献[6,7]中,通过实验,在慢吸附态的 Ge 上研究吸附极性分子 H_2O、D_2O、CH_3OH、NH_3、苯醌时,提出了俘获电荷载体时放出能量的耗散机理,观察到在 Ge 上吸附极性分子时与弛豫加速的同时,弛豫的 ΔE 和频率因子(τ_0^{-1})都有增大。在这种情况下,弛豫是通过整体复合物,即吸附分子+表面活性中心+固体体相的可达部分的电子振动相互作用实现的。

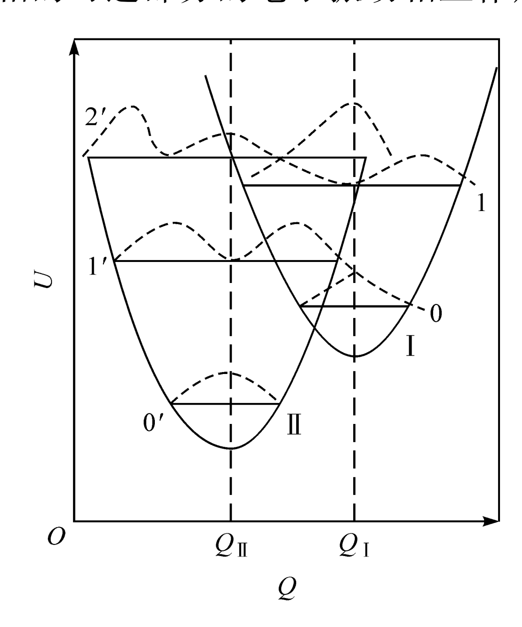


图 8-1 “电子-晶格”体系的整体位能和构型坐标间的关系[7]

在图 8-1 上绘出了“电子-晶格”体系整体位能和构型坐标的关系[6]。当电荷从自由态(抛物线Ⅰ)向局域状态(抛物线Ⅱ)传递时,于俘获时在局域中心处原子将会同时发生明显的重组,在键很强的情况下,可以观察到坐标 $Q_Ⅰ \rightarrow Q_Ⅱ$ 的变化。但是移动的 ΔQ 越大,则决定从Ⅰ至Ⅱ转移可能性的波函数(点曲线)的重叠积分就越小。在孤立的复合物中,电子转移的能量可以激发高振动能级,这时式(8-4)中的活化能 ΔE_τ 将由导带底计算的电子激发能(E_{CS})即 $\Delta E_\tau = E_{CS} - F$ 所决定(注脚 S 代表表面;F 则代表 Fermi 能级)。如果吸附分子周围还有别的吸附分子。那么,向它转移能量只要求有较少的晶格声子,而重叠积分将随振动能级编号的增加而增加(图 8-1)。同时,更高能级间的传递,如 $Ⅰ_1 \longrightarrow Ⅱ_{1'}$ 或 $Ⅰ \longrightarrow Ⅱ_{2'}$ 较之 $Ⅰ_0 \longrightarrow Ⅱ_0$ 和第一种情况中的那样(周围无其他分子)将变得更加可能,但活化能却要增加:$\Delta E_\tau = E_{CS} - F + h\nu$($h\nu$ 为量子在吸附分子集团间传递的能量),但是由于重叠积分较大以及能量的耗散更有效的关系,频率因子 τ_0^{-1} 的增加较之 $\exp(\Delta E_\tau / kT)$ 更加有效。这就支持了在 Ge 上所有研究过的分子的实验,$\lg \tau_0^{-1}$ 和 ΔE_τ 都有直线关系,说明能量的

耗散具有随着覆盖度的增大,能量耗散的可能性也就剧烈增大的特性。

在最近的工作中[8],同一组的作者证实了俘获的电子和空穴可直接参与表面上的催化反应,即

$$\equiv Si(F) : O(H)-C(=O)H + e^- + h^+ + h\nu \longrightarrow H_2 + CO$$

当修饰过的硅(Si+F 或 Cl),用光量子 $h\nu \gg 2E_g$ 照射时发现,在 HCOOH 的脱氢产物的效率与再结合的电荷载体之间有直线关系。其中,$h\nu$ 为吸附复合物的振动激发量子。

平均量子效率随 $h\nu - 2E_g$ 增大而增加,这个结果不能在"半导体的催化电子理论"范围内来理解[4],但是,可以用俘获的电子振动模型——吸附复合物振动模式的激发来证明[3]。

在前苏联化学物理研究所中各种多相催化研究部门完成的一系列工作中,曾提出过电子和空穴吸附分子的传输,可以在距固体体相很远的地方实现。为了吸附,吸附分子和表面原子活性中心的分子轨道必须直接覆盖。这些工作还指出,氧化催化剂的粒度在催化条件下必须部分地与一个组分的相当厚的壳以及另一组分的核接触,也就是形成非平衡的结构。可以预料,这种壳的厚度相当于"电荷纯传递"层的厚。在这种条件下才可以按隧道或极化机理,从催化剂体相的电子供体或受体向表面上的分子传递。纯粹的电荷传递可以超过后继原子粒子的运动,如氧在氧化物中的扩散,而后者往往是控制催化氧化速率的。

已被大家熟知的由前苏联化学物理所的 Roginskii、Kadushin 和 Rufov 等发现的吸附发光现象[9,10]。在文献[10]中首先提出了吸附发光的动力学网络。

在文献[11]中,还详细研究了在氧化物上吸附 O_2 时的吸附发光的规律性。对 O_2 在 MgO 上的吸附做了最详细的研究。根据这些实验结果,在文献[12]中进一步发展了氧在氧化镁上吸附发光的扩散模型。在氧吸附时,很大一部分处于弱结合的移动状态之下,移动中的氧落入 F 中心的附近,并与之相互作用。电子通过隧道被送到 O_2 的分子上并形成 O_2^- 离子自由基,而后 O_2^- 迁移。同时,第二次通过隧道传输的电子至 MgO 的 V_i 中心,形成激发分子并发射出发光量子,这一过程可用网络表示为

$$O_2 + Z \xrightarrow{k_1} O_2Z$$

$$O_2 + Z_0 \xrightarrow{k_2} (O_2 \cdots Z_0)_{diff}$$

$$Z_2 + (O_2 \cdots Z_0)_{diff} \xrightarrow{k_3} O_2Z_2$$

$$(O_2 \cdots Z_0)_{diff} + F_{cen} \xrightarrow{w} (O_2^- \cdots Z_0)_{diff} + F^*$$

$$(O_2^- \cdots Z_2)_{diff} + V_{1cen} \xrightarrow{k_4} (O_2Z)^* \longrightarrow O_2Z + h\nu$$

式中：k_1 ——吸附的速率常数；

k_2 ——移动氧的吸附速率常数；

k_3 ——在缺陷上俘获移动氧的速率常数。

氧沿着 MgO 表面扩散的活化能等于 15 kJ/mol。单位时间内基元扩散跃迁的概率超过 $5\times10^4\ cm^{-1}$，而扩散系数 $D>10^{-10}\ cm^2/s$。

根据已知的用来表征电子大距离隧道传输的定律

$$\omega(r)=\omega_0\exp(-r/r_0) \tag{8-6}$$

式中：r_0 ——电子受主 ψ 函数的半径。

ω——电子传输的概率，取决于 F 中心和 O_2 的距离。

计算指出，O_2 吸附时的发光将为距离 MgO 表面 2 nm 深处的电子授主所熄灭。俘获电子的截面约为 $10^{-2}\ cm^2$，显然，这将由电子迁移至氧时的隧道传输特点以及电子传输后的弛豫所决定。

由这些研究结果，还可以获得固体（氧化镁）于化学吸附氧时激发的特征时间，计算值约为 100s。然而，实际上时间要短得多。例如，根据数据[13]，这个时间约为 10^{-5} s，这已是很大的值了。固体出现发光是当氢在 MgO 上氧化和 N_2O 分解时[14] 发现的。在文献[15]中，发光则是 N_2O 在氧化钍上分解时观察到的。

二、氧化催化剂近表面层的非平衡状态

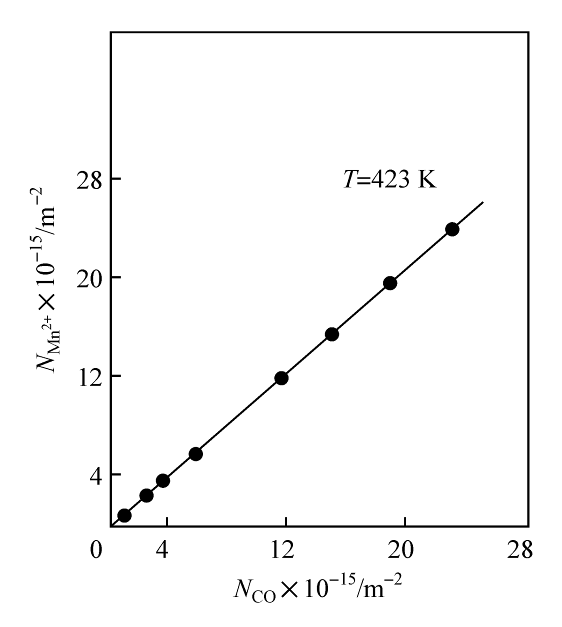


图 8-2 $BaTiO_3$ 上 CO 分子吸附数与吸附时 Mn^{2+} 杂质显示数的关系[16]

在本章第二节三中，将谈及 CO 氧化这个催化反应对铁电体 $BaTiO_3$ 相变的影响。在文献[16]中，曾在顺电相 $BaTiO_3$ 上研究了这个反应。实验结果指出，与表面相距数十纳米的受主和供主原子都可以参与这个反应。

在温度 400～440 K 的范围内，CO 催化氧化反应的活性中心是处于 $BaTiO_3$ 体相中的 Mn^{2+} 离子杂质。这是除了测定吸附和催化之外，还用原位 ESR 谱测定存在于 $BaTiO_3$ 中的，浓度为 0.01% 的作为一种天然杂质而获得证明的。看来，图 8-2 在 CO 覆盖度在 $0.3\times10^{15}\sim2.6\times10^{16}$ 分子/m^2 的研究范围内，CO 的吸附是根据下列化学计算式按严格比例进行的：

$$Mn^{4+}+CO+O_s^{2-}\longrightarrow Mn^{2+}+CO_2 \tag{8-7}$$

即吸附一个 CO 分子，生成一个 Mn^{2+} 离子。但在吸附 O_2 时（图 8-3）则相反，ESR 的强度按化学计量式

$$2Mn^{2+}+O_2\longrightarrow 2Mn^{4+}+2O_s^{2-} \tag{8-8}$$

而减少，即吸附一分子氧时，将有两个锰 Mn^{2+} 消失。

当 O_2 的覆盖度很大时，可以观察到另一种化学计量关系，即在一个 Mn^{2+} 上有两个氧分子，可按方程式写出

$$Mn^{2+} + 2O_2 \longrightarrow Mn^{4+} + 2O_2^-$$

当通入化学计量的 $2CO + O_2$ 时，就会按氧化-还原机理式(8－7)、式(8－8)进行催化反应

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

在稳定的体系中，Mn^{2+} 离子的浓度恒定而且很低，反应主要在氧化的催化剂上进行。锰的再氧化速率[式(8－8)]几乎要比还原速率[式(8－7)]大两个数量级。

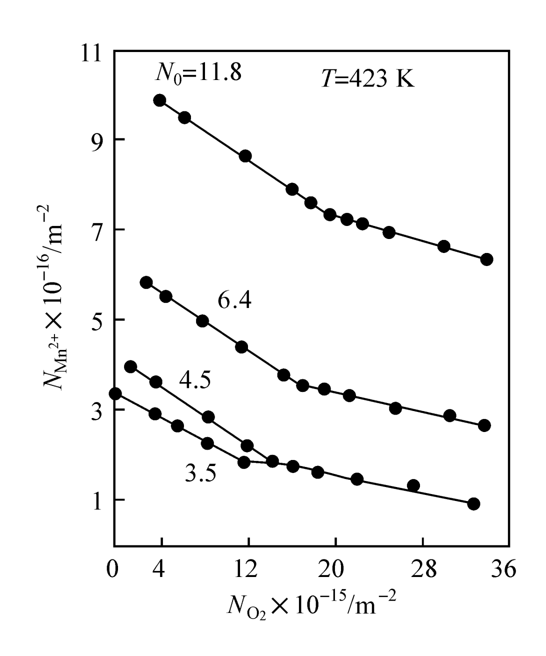


图 8－3　$BaTiO_3$ 上 O_2 吸附数与吸附时杂质离子 Mn^{2+} 的显示数的关系
N_0 表示离子 Mn^{2+} 的起始浓度
单位：分子/m^2 [16]

因此，在催化反应中参与反应的活性中心并非是分布在表面上的原子，而是催化剂体相中的(用 ESR 方法未检测到表面上的 Mn^{2+})，而且距表面相当地深(至 30 nm)。在这种距离下，锰离子作为电子和空穴与吸附的(或可被吸附的)分子之间的交换不可能用隧道电子的形式[式(8－6)]来描述。CO 在 Mn^{4+} 上的吸附活化能等于 32 kJ/mol，而氧在 Mn^{2+} 上的为55～65 kJ/mol。这些值接近于在 $BaTiO_3$ 禁带中离子空位无相互作用时掺杂离子能级的能量(0.5～0.6 eV)。因此可以假定，电子的扩散是按极化机理实现的。掺杂的锰离子相互相距很远(10～20 nm)，同时它们之间的轨道不会覆盖。

在更高的温度下(438～473 K)，O_2 和 CO 的吸附以及 CO 的氧化，不仅有掺杂离子锰的参与，而且还有掺杂离子铁以及钛离子等，也都进入了 $BaTiO_3$ 基本晶格的氧化和还原。在这样的情况下，电子和空穴的扩散还同时有远距表面的氧空穴的扩散发生。

低于居里温度，由于铁电体相的瞬间极化，还会使 $BaTiO_3$ 中的杂质离子化。电子在晶体内的迁移能阻止晶格断裂(大的扭曲区)和吸附变得不太明显。

在这一研究延续的工作中[17]，研究了含约 1%(质量) V_2O_5 的催化剂六方相 MoO_3 上，丙烯醇氧化至丙烯醛的反应

$$C_3H_5OH + O_2 \longrightarrow C_3H_4O + H_2O$$

该反应在温度 400～470 K 下进行，选择性为 100%。根据气相中产物的产量测定了反应的动力学，同时根据 ESR 数据测定了催化剂中 V^{4+} 的含量。实际上所有的 V^{4+} 都位于催化剂的体相中。

根据[V^{4+}]变化所得催化剂还原的动力学曲线以及丙烯醇用晶格氧氧化的曲线，两者是顺变关系。生成一个离子 V^{4+}，接着就有一分子丙烯醇消失。在长时间

内,[V^{4+}]渐渐变成恒定,而丙烯醛实际上就停止了生成。反应对[V^{5+}]和醇压按一级反应进行,活化能为 67 kJ/mol,这相应于化学计量方程

$$V^{5+}\cdots O^{-} + C_3H_5OH \longrightarrow V^{4+} + C_3H_4O + H_2O$$

ESR 观察到的 V^{4+} 均匀分布在整个六方 MoO_3 的体相之中,V^{4+} 间的最小距离,换言之,在光谱中并未宽化,等于 1~1.5 nm,V/MoO_3 晶体的大小约100 nm,而 V^{4+} 埋藏的深度约 60 nm。催化剂还原时,表面和体相间的电子进行着恒定的交换,可以假定,过程是按下列基元步骤进行的

$$CH_2 = CHCH_2OH + O_s^{2-} \longrightarrow CH_2 = CHCHO + H_2O + \square_s^{2-} \quad (8-9)$$

$$\square_s^{2-} + V_V^{5+}\cdots O^{-} \longrightarrow \square_s^{-} + V^{4+}\cdots O^{-} \quad (8-10)$$

$$\square_s^{-} + V^{4+}\cdots O^{-} \longrightarrow V^{4}\square_V + O_s^{2-} \quad (8-11)$$

式中:□——氧空位;

下标S——表面;

下标 V——体相。

由还原速率和 V^{4+} 浓度的关系可以计算出参与还原的 V 离子的极限浓度,其值为$(5.7\pm4\times10^{19})g^{-1}$(或者 $5.7\times10^{19}\ m^{-2}$,因为催化剂的表面积为 1 m^2/g),大概相当于参与反应的氧的 2~3 单层。电子从表面向体相的移动超过了空位(或者氧反向扩散至表面)的移动速度。在图 8-4(a)中给出了 485 K 时“带有静止”的实验结果,在催化剂上,周期地脉冲送入含醇的氦气和纯氦气。如果生成的 V^{4+} 的浓度仅由反应的醇量决定,不管是否连续还是脉冲送入,生成丙烯醛的速率在“静止”之后,由于空位深入到催化剂层中和表面上形成活性中心 O^{2-} 的关系将有所增大。

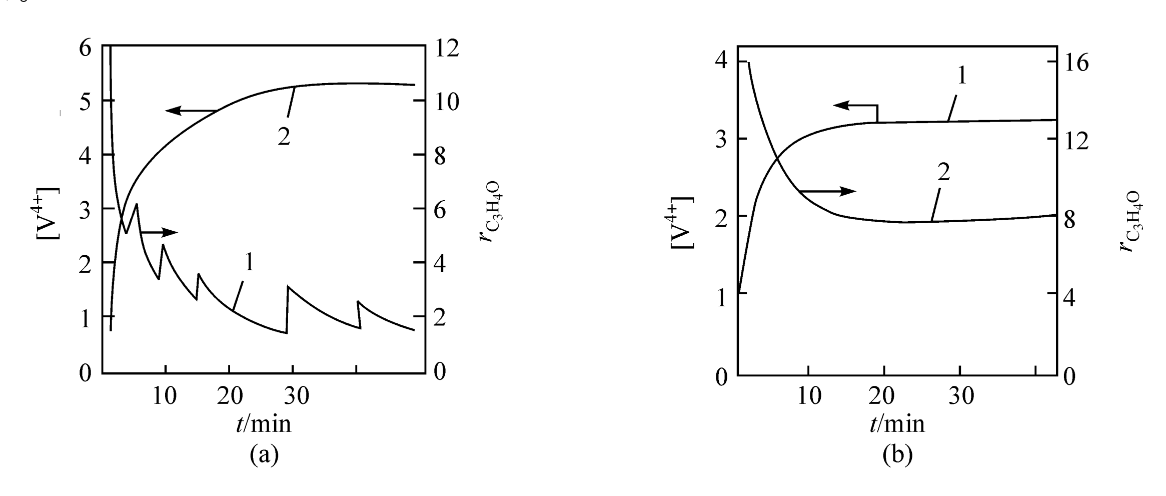


图 8-4 根据丙烯醛收率(曲线 1)和生成的 V^{4+}(曲线 2),催化剂 V/MoO_3 为丙烯醇还原的动力学曲线(a)以及在丙烯醇催化氧化条件下确定的稳定状态(b)

485 K;$C_3H_5OH=6\times10^{17}\ cm^{-3}$;$[O_2]=2.6\times10^{18}\ cm^{-3}$。曲线 1 上的峰表示丙烯醇流中断,“静止”15min[17]

当催化剂为氧氧化时,则观察到相反的效果,在和氧相互反应时,V^{4+} 的浓度按二级规律下降,V/MoO_3 氧化过程的动力学方程有如下形式

$$\frac{dp_{O_2}}{dt} = -\frac{d[V^{4+}]}{dt} = k\frac{[V^{4+}]^2}{N_0}[O_2]$$

式中：N_0——样品中 V^{4+} 离子的起始的量。

400～450 K 之间氧化过程的活化能等于 55 kJ/mol，显然，六方结构的 MoO_3 由于结构中隧道直径为 0.6 nm，分子氧可以进行扩散，因此有利于氧化过程。

催化剂的氧化过程可用基元步骤表示如下

$$V^{4+}\square_V + O_S^{2-} \longrightarrow V^{4+}\cdots O^- + \square_{S^-} \tag{8-12}$$

$$2\square S^- + O_2 \longrightarrow 2O_S^- \tag{8-13}$$

$$O_S^- + V^{4+}\cdots O^- \longrightarrow O_S^{2-} + V^{5+}\cdots O^- \tag{8-14}$$

在图 8-4(b)中，给出了在催化条件下(醇和氧的混合物)确定的稳定状态下的曲线。485 K 时催化反应速率与催化剂体相中未还原的 V 的浓度以及混合物中的氧压成正比：

$$r = kp_{O_2}[V^{5+}]_V \tag{8-15}$$

在低温 435 K 的稳定状态下，反应速率与 O_2 浓度无关，而在两种情况下，还原型 V^{4+} 的恒定浓度却都与氧压成反比。

在 435 K 和 485 K 所得关系式的差别可说明如下：在高温的催化反应中，观察到了所有上述六个步骤，包括醇[式(8-9)]和氧[式(8-13)]与 V/MoO_3 表面的相互作用，电子的扩散[式(8-10)和式(8-14)]以及氧的扩散[式(8-11)和式(8-12)]。在低温下，体相和表面之间的电子交换保持不变，而反应中仅有表面氧按式(8-9)～式(8-11)和式(8-14)参与了反应。

所得结果在分子水平上可用图 8-5 表示[18]。还原时，表面电子迅速扩散到“活性中心”——催化剂体相中的 V^{5+}，形成的空位开始先迁移到表面下层，而后再慢慢地扩散至钒离子上。V^{4+} 的 ESR 信号结构不可能说明它在催化剂体相中的位置，有可能是“运动的”空位起到了晶体学上位移平面的作用[18](图 8-6)。在稳定催化条件下，在这样的平面内，空位会积累到一定的浓度；另一个可能是溶存钒离子 V 的晶体 MoO_3，逐层还原(图 8-7)；在近表面层中，空位的浓度相当不平衡，而还原和非还原层之间的界面又深，因此，在固体的近表面层中，常常可以观察到提高了的扩散系数。氧化钼和 V 的逐层还原过程已在文献[19,20]中观察到。在这些工作中，还分析了还原离子的浓度与表面距离的关系。

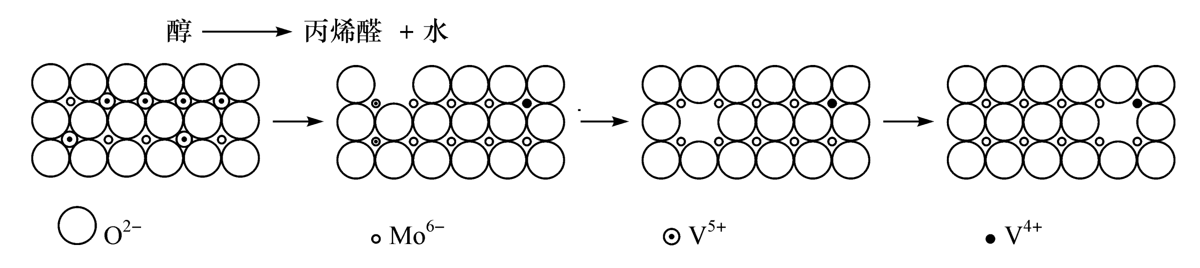


图 8-5 丙烯醇和催化剂 V/MoO_3 晶格的相互作用[18]

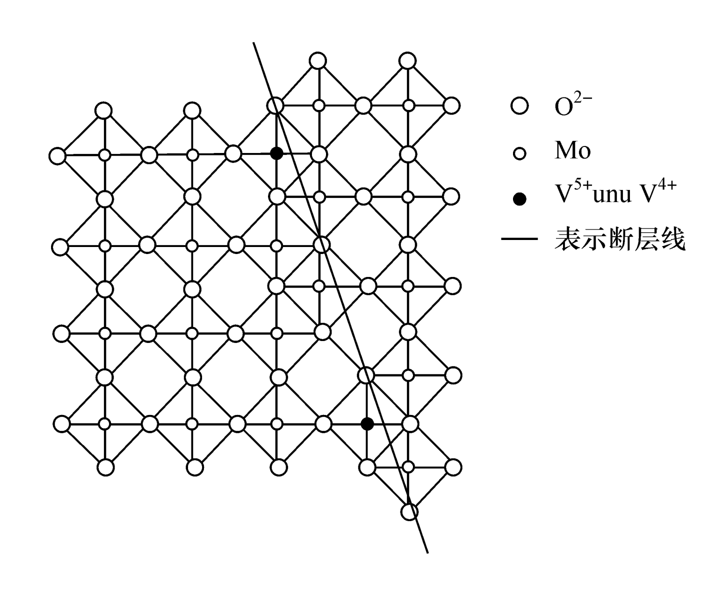


图 8－6　催化剂 V/MoO_3 还原时结晶学上的位移[18]

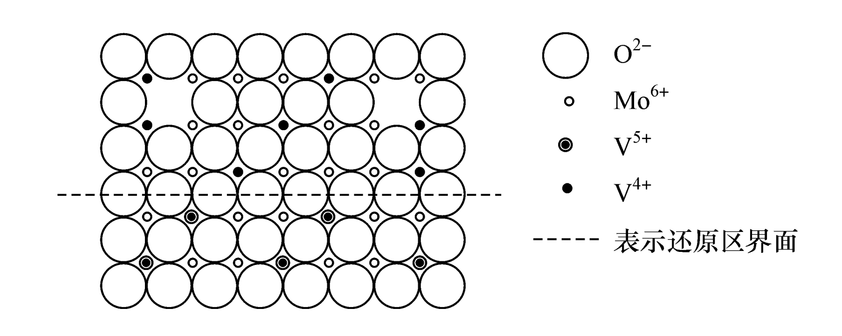


图 8－7　催化剂 V/MoO_3 逐层还原的图[18]

在稳定的催化条件下，表面上阳离子空位的数目并不多，一般不超过表面氧原子数的 1%。显然，这一结论对催化来说具有一般意义。氧化物催化剂的表面力图这样改变结构，即降低体系的自由能。这可以促进轨道的杂化，振动的不稳定性(降低配位数以及产生 Jahn-Teller 效应)以及降低电子能量。在文献[21]中已经指出，在这样的再构过程中，获得的能量越大，禁带宽就会越小。也就是说，对半导体来说，比绝缘体的还大。

所得结果可以用来解释已知的称为半导体催化电子理论[22]与实验之间的矛盾。半导体表面在化学吸附和催化中，由于生成荷电粒子层而将具有正和(或)负的弯曲区域特征。根据理论，当弯曲区域很大，同时荷电粒子的覆盖度达 1% 时，以荷电形式的进一步吸附由于高电场的关系应该停止。然而，由实验得知，化学吸附常常可进行到覆盖度达到单层或更高。这种矛盾可说明如下：在吸附或催化时，电子交换可在体相和表面之间恒定地进行，同时，配位多面体又会发生再构作用。

近来，许多实验数据指出，表面能级的数目，即荷电吸附粒子的数目或者荷电的表面中心的数目实际上是不大的，根据场效应的测定数据，为 $10^{14} \sim 10^{17}\ m^{-2}$，即小于表面原子数的 1%[3]。在许多工作中，对新鲜制备的半导体表面，表面能级随

时间的变化总是用表面的再构作用来解释。例如,在文献[23]中,对新鲜制得的 ZnO 单晶,曾观察到脱出功以及用带有角分布的紫外光电子能谱测得的光谱的变化。认为这是由于表面的氧离子和表面下层的空穴交换的结果。

在过渡金属氧化物上,表面的再构作用还能通过晶体场促进能量的稳定。增加配位数。例如,$C_{4v} \longrightarrow C_h$,还可导致进一步的稳定,在早期的工作中[24],Stone 解释,担载型 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂和纯 Al_2O_3 相比之所以能提高 Lewis 酸度,就是由于通过晶体场稳定化能,把 Cr^{3+} 周围附加的氧离子"抖松"的关系。最近开始出现用光电子能谱(紫外光电子能谱 UPS 和 X 射线光电子能谱 XPS)的方法测定表面能级的工作。对单晶 NiO、TiO_2 新鲜制备的表面有时可观察到更大的带弯曲(达 5 eV)和较大的荷载表面能级浓度(达每 10 个表面能级有 1 个电子)[25,26],而后表面迅速再构,同时在稳定状态下,在这样的氧化物上弯曲带不超过 1 eV,而表面能级的浓度不大于 10^{17} m^{-2}。

因此,在稳定状态下,氧化物催化剂为氧的多面体或者强化学吸附层所覆盖。在个别情况下,也可以都是羟基层,在催化条件下,在这样的层中还会形成非平衡的活性中心——空穴。活性中心还可以是缺陷——位错。晶体的位移平面,晶体的棱或者尖端。在氧化-还原催化的条件下,催化剂表面和体相之间的空穴和电子进行着恒定的交换。因此,催化步骤也包括弱吸附和化学吸附层间的交换。在以上举出的例子中,醇在 V/MoO_3 上氧化时,分子氧和表面相互作用的第一步可能是生成 O^-,然后再迅速转入强结合的 O^{2-}。

这里,应注意一下"Rebinder 效应"——在催化反应进行的条件下,催化剂强度的降低[27]——可以用空穴对位错或位移平面作用下的"拉紧"来解释。

按氧化-还原机理进行的催化反应可以归结为下列三种:

(1) 低温时,电荷可以按隧道机理转移至 1~2 nm 的距离,反应只有不大的活化能,(如果只有 E_a,就不取决于别的因素)。弛豫过程——电子直接和周围的受主或供主离子,同时,也可能和附近的吸附分子发生再构。

(2) 在较高温度下,电荷按极化或能带机理转移,在极子移动途径上的所有离子都可以发生弛豫。

(3) 在更高的温度下,催化剂的基本晶格进行氧化和还原,晶格发生深刻的再构。

上述每种机理都有与之相应的催化剂和催化过程的稳定状态。注意到,甚至对第三种机理,即晶格的氧化和还原,在稳定状态下,催化剂也无需整个体相都发生氧化和还原。在 Ger'bshteina 和同事们的工作中曾经指出[28],在催化氧化的条件下,晶格氧和气相氧以及反应产物的同位素交换可以在距表面数十个原子的位置处进行,不包括整个体相。

还可以注意到,在氧化物上与进行氧化-还原催化反应有联系的情况:这些反应常常按催化剂的氧化和还原机理进行。这特别是上面谈到的 CO 在 $MnBaTiO_3$

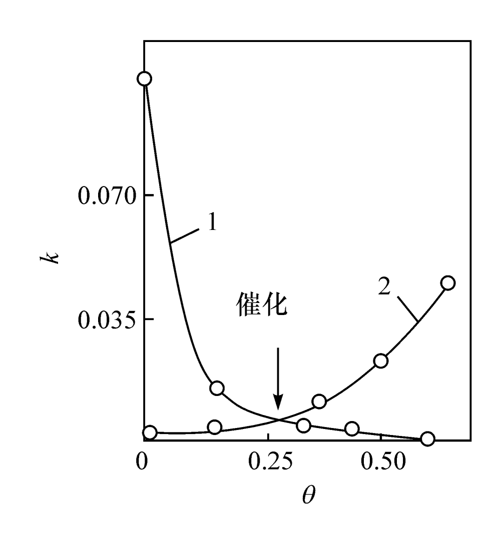


图 8－8　在机械活化的 SnO_2 上和表面相互作用步骤的速率和表面还原度的关系图

1. CO 和表面的相互作用；

2. O_2 和表面的相互作用[31]

上的氧化以及丙烯醇在 V/MoO_3 上的氧化。在稳定状态下，催化剂的氧化速率等于它的还原速率，这一规律性常常被用来作为催化剂平衡状态的证明[29]。然而，在以上描述的氧化和还原的实验中，参与反应的只是催化剂的表面层，该层的厚度取决于氧沿晶格的扩散速率。因此，催化剂并没有达到它的平衡组成。在文献[30]中指出，在催化剂$SrTiO_3$上，在有过剩氧的情况下，将在同一个结晶相的范围内，形成 SrO 层，而处于下面的氧层则是贫氧的。

在图 8－8 中，给出了 Bobyschev[31] 关于 CO 在经过球磨机研磨机械活化的 SnO_2 样品上所做催化氧化的工作结果，随着氧化物表面还原度的增加，氧和表面（表面的氧化）的相互作用的速率也随之增加，而 CO 和表面（表面的还原）相互作用的速率就下降。由图 8－8 可见，k[CO]和 k'[O_2]的曲线相交于还原度等于 35%～40%处。在这样还原度的样品上通入化学计量的混合物 $2CO+O_2$ 进行反应，直至最后都生成 CO_2 时，才可以观察到稳定的催化系统。

没有机械活化的 SnO_2，在这个条件下完全没有活性，甚至如果和换算成单位表面的活性作比较的话，将催化剂加热至 773 K 催化剂就完全失去活性。

因此，遵守在催化剂稳定条件下，催化剂的氧化和还原速率相等的条件也不意味着催化剂对气相就处于平衡之下。在上述条件下的催化作用，参与的只是薄的近表面层。过程是稳定的，但却是非平衡的。显然，对多步骤的催化过程必须用一种网络，表明活性中心 Z^* 能很快形成，但是却受近表面层的限止，在所列举的用机械活化的 SnO_2 的例子中，活性中心在催化发生之前并未建成。

在本节最后，可注意一下已列出的一般规律：表面的再构；在表面上和弱键合的吸附分子反应生成配位饱和层；反应按不同活性中心分成不同的步骤；缺陷和位错的重要作用，后者也是金属催化剂所固有的[18]。

第二节　催化中的相变

在吸附过程中形成的二维和三维相，例如金属氧化时形成的氧化膜，在多相催化中可以起重要作用。在本书范围内述及的催化中活性的迅速变化，自振荡以及自波等都可能因催化剂的表面相或体相发生相变而引起。

关于多相催化中相变的作用问题已讨论得很久，不同的意见在很大程度上主要来自下述问题，即催化剂在稳定的催化条件下处于平衡还是非平衡状态之下？

这个问题对于催化剂(K)按氧化-还原机理进行的催化氧化反应:

$$K + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow KO; \quad KO + R \longrightarrow K + RO$$

来说,特别重要。其中 R 为被氧化的分子。

一、在稳定的催化条件下,有关相变的可能性

Langmuir 早在 1916 年,就以碳酸钙的分解为例

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

从热力学和动力学两方面,考虑过固相的形成和分解

$$AB(s) \rightleftharpoons A(s) + B(g)$$

在正向和反向反应速率相等时,得到了等式

$$k\theta_1 = p_B \theta_2$$

式中:p_B——B 的分压;

k——常数;

θ_1,θ_2——相应固体相的表面覆盖度。

但是根据相平衡规则,应该仅保留一种固相。在热力学平衡时,B 的分压与 AB 和 A 量的比值仅取决于温度,这一结果可由平衡时正向和反向的反应速率相等获得。这样的条件只要假定反应在相界面上进行就能满足。

从物理观点看,单独生成 A 相的条件是,分子 B 的脱离是否能使附近的分子 B 和原来表面相之间的键减弱,并因此形成可以生长的晶核。如果键没有减弱(或者反而加强),那么,远离首先形成的缺陷的分子 B 就将脱离,这时,并不能形成单独的相,而只是 A 及 AB 的固溶体。

Wagner 和 Hauffe[32] 以 CO 氧化为例,从动力学观点在稳定操作条件下研究了金属氧化物催化剂是否存在两个相的可能性。如果过程按氧化-还原网络进行,那么就可以预言,氧将把还原相(金属),以 $k_1 p_{O_2}$ 的速率氧化,而 CO 则将以 $k_2 p_{CO}$ 的速率还原氧化物。但是,当 $k_2 p_{CO} > k_1 p_{O_2}$ 时,反应就将在金属表面上进行,而如果 $k_2 p_{CO} < k_1 p_{O_2}$ 时,反应则将在氧化物表面上进行。如果两个反应速率偶然相等,那么,稍稍改变一下可以导致进行自身反应的浓度,平衡 $k_2 p_{CO} = k_1 p_{O_2}$ 就得破坏。但在生成这个或那个相的速率不相等的情况下,相界面就会向这个或那个方面移动,但界面的移动并不能改变中间反应速率之间的关系,并且总会继续到一个相完全消失。因此,稳定操作中的催化剂总由一个相组成(要注意的是,Langmuir 曾经说过,进行相生成和分解反应的具体条件,一般地说,不可能依据相律预先确定)。

这一结论在 Boreskov[33] 和 Bruns[34] 的工作中得到了进一步发展。例如,在文献[34]中指出,在一个温度范围内

$$r_1 = k_0' \exp(-E_1/RT) p_{O_2} > k_0'' \exp(-E_2/RT) p_{CO} = r_2 \qquad (8-16)$$

而在另一个温度范围内，$r_2 > r_1$。在 $r_2 = r_1$ 的温度下，由

$$T = (E_1 - E_2)/R\ln(k_0' p_{O_2}/k_0'' p_{CO})$$

所决定，即在稳定的催化条件下，从氧化相转化成还原相可在同一温度下实现。根据上述作者的意见，中间状态的化合物不可能以独立相的形式存在。更能够接受的假定是，在中间反应里生成表面化合物或者改变一个相的组成，如在同一个结构中生成缺陷。

关于在稳定的氧化-还原催化中，催化剂不可能存在两个相的动力学见解，上述作者们[32~34]强化了热力学观察。应用相律很容易指出，在这种情况下，两个晶相和气相成平衡是不稳定的同时，在达到平衡时将由一个相来取代。在以后的工作中[35]，作者将相律应用于双维的表面相时也得出了类似的结论。

在催化方面的进一步工作指出，Langmuir 关于在相界面上或近处和气体相互作用进行的两相体系的结论是合乎规则的。然而以后的工作[32~34]，关于氧化和还原催化剂存在单相体系的必要性仍是不可靠的。因为这是根据假定：催化剂在催化条件下处于平衡状态而提出来的；事实上，在催化过程中，催化剂总是处于非平衡状态之下，在氧化或者还原之后，催化剂在催化条件下一般总存在几个相。

有趣的是文献[32]作者之一，Wagner 也得出了这样的结论。在他以后的工作中[36]，在金属或氧化物催化剂上研究了氧化-还原反应，例如氢的氧化：

$$(O_2)_{ad} \longrightarrow 2(O)_{ad}$$

$$O_{ad} + (H_2)_g \longrightarrow (H_2O)_g$$

催化剂的稳定相组成可以用氧的表面稳定活性 a_{sta} 来表征，后者与表面处于平衡的气相氧分压的平方根成正比[36]。如果经过长时间，催化剂体相中的氧达到了和表面的氧同样的活性，那么，a_{sta} 即可由容量法确定（例如，根据电导性），曾经还提出过用电化学法在反应进行中连续测定氧的活性[37]。

以Ⅰ表示金属相，Ⅱ表示氧化物相，这里，Ⅰ相在稳定状态下是稳定的。如果

$$a(\text{稳定},\text{Ⅰ}) < a(\text{Ⅰ},\text{Ⅱ}) \qquad (8-17)$$

式中：a(Ⅰ，Ⅱ)——从Ⅰ平衡转化成Ⅱ时氧的活性。

氧化物稳定性的类似条件可记成：

$$a(\text{稳定},\text{Ⅱ}) > a(\text{Ⅰ},\text{Ⅱ}) \qquad (8-18)$$

氧的稳定活性值可以通过反应体系组分的分压表示出来。这些条件（分别为金属及氧化物的稳定性）对氢的氧化反应可记成[38]

$$\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2 K_p < p^*_{O_2} \qquad (8-19)$$

$$p_{O_2} > p^*_{O_2} \qquad (8-20)$$

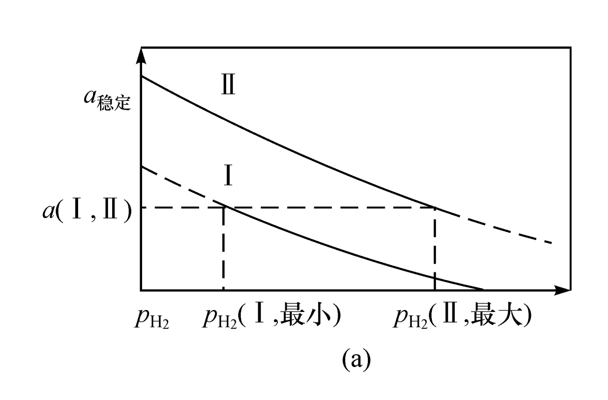
式中：$p^*_{O_2}$——氧化物离解时氧的平衡压力；

K_p——水离解的平衡常数。

在热力学平衡时(对化学计量混合物而言)。同时,式(8－19)和式(8－20)是相当的,可以表示一个相的稳定性。然而,在稳定状态下,等式(8－21)和不等式(8－19)及式(8－20)应该视为可区分的。在500 K时,$K_p=3.3\times10^{-54}$ Pa,同时氧化物的离解压力$p^*_{O_2}$(NiO)$=3.3\times10^{-14}$ Pa,$p^*_{O_2}$(PdO)$=10^{-8}$ Pa以及$p^*_{O_2}$(PtO)$=9\times10^{-2}$ Pa,根据这些值,平衡常数具有可以满足两个不等式的分压范围。

$$p_{O_2}=\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2 K_p \tag{8－21}$$

在图8－9中,给出了氧和水的分压不变时氧在Ⅰ相和Ⅱ相中的稳定活性和氢分压的关系。图8－9(a)相当于a(稳定,Ⅰ)＜a(稳定,Ⅱ)的情况,而图8－9(b)则相当于相反的情况,即a(稳定,Ⅰ)＞a(稳定,Ⅱ)。和不等式(8－17)相对应,如果氧的活性比a(Ⅰ,Ⅱ)低的话,相Ⅰ是稳定的。如果相Ⅱ中的氧活性较之a(Ⅰ,Ⅱ)大的话,那么,相Ⅱ就是稳定的。在图8－9中,相的稳定性用实线指明,而相的不稳定范围则用虚线表明。相Ⅰ中氧的稳定活性达到了a(Ⅰ,Ⅱ)的高值时,氢的分压用p_{H_2}(Ⅰ,最小)表示,而相Ⅱ中氧的稳定活性达到了低的临界值时,氢的分压则用p_{H_2}(Ⅱ,最大)表示。在这些表示中,相Ⅰ于$p_{H_2}<p_{H_2}$(Ⅰ,最小)时是稳定的。



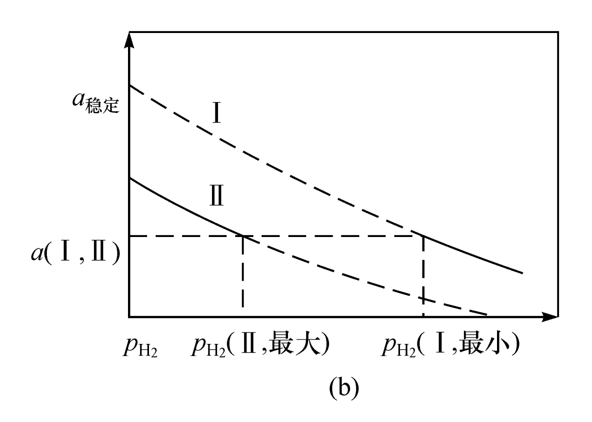


图8－9　反应H_2+O_2══H_2O混合物中于p_{O_2}＝常数和p_{H_2O}＝常数时,相Ⅰ和相Ⅱ中稳定氧活性与氢分压p_{H_2}的关系[36]

(a)a(稳定,Ⅰ)＜a(稳定,Ⅱ);(b)a(稳定,Ⅰ)＞a(稳定,Ⅱ);虚线表示非稳定状态

在图8－9(a)中指出的第一种情况,是在p_{H_2}(Ⅰ,最小)＜$p_{H_2}<p_{H_2}$(Ⅱ,最大)的中间范围内,相Ⅰ和相Ⅱ都是稳定的。这时可以期望出现滞后现象。如果开始时氢的分压低于p_{H_2}(Ⅰ,最小),那么,相Ⅱ是稳定的,同时,催化剂的活性就相应于该相。如果增大氢压,那么,相Ⅱ在p_{H_2}(Ⅱ,最大)以前都将保持不稳定,进一步增大氢压。相Ⅱ也就不稳定了,而且将成为相Ⅰ的晶核,并发生Ⅱ⟶Ⅰ的相变。如果这种相变在一定时间内进行成功并观察到,那么,进一步降低p_{H_2},在H_2没有达到p_{H_2}(Ⅰ,最小)之前,相Ⅰ还能保持稳定,当压力$p_{H_2}<p_{H_2}$(Ⅰ,最小)时,相Ⅰ就会转变成相Ⅱ。

在图 8－9(b)中指出的第二种情况是在分压 p_{H_2}(Ⅱ,最小)＜p_{H_2}＜p_{H_2}(Ⅰ,最小)的范围内,两个相都不稳定,现在来看一看以下的可能性:

(1) 于 a(稳定,Ⅰ)＞a(Ⅰ,Ⅱ)时,将生成相Ⅱ的晶核,而于 a(稳定,Ⅱ)＜a(Ⅰ,Ⅱ)时生成相Ⅰ的晶核。相变可能在催化剂制备和处理时发生。

(2) 相Ⅰ和相Ⅱ在传输过程开始时都将存在,这时可能生成嵌镶结构相[36]。在氧化物相中(CoO、FeO、Fe_3O_4),将发生金属离子和电子从氧的高活性区向低活性区扩散。此外,在氧化物中,还可能发生氧沿氧空位的扩散。扩散流将沿界面按相应的局部浓度梯度发生变化。当存在于嵌镶结构中的相Ⅰ和相Ⅱ的范围不大时,a(稳定,Ⅰ)略高于 a(Ⅰ,Ⅱ),同时,a(稳定,Ⅱ)仅略小于 a(Ⅰ,Ⅱ)。在这种情况下,不管相Ⅰ和相Ⅱ局域的不稳性,当不太过饱和时,核的形成速率是非常之小的,实际上犹如在单个嵌镶结构范围内,别的相的进一步成核已经停止一样。这时,p_{H_2}(Ⅱ,最大)和 p_{H_2}(Ⅰ,最小)之间的范围内,于 a(稳定,Ⅰ)≈a(稳定,Ⅱ)≈a(Ⅰ,Ⅱ)时,催化剂都是两相的。

在表面不同相之间的传输过程中,例如,在金属－氧双组分体系中,当最后分压范围位于 p_{H_2}(Ⅱ,最大)＜p_{H_2}＜p_{H_2}(Ⅰ,最小)时,原则上也会有可能存在两个相[36],这和下列工作的结果相矛盾[32～34]。在这些工作中,并没有考虑表面不同相之间的传输过程,在这样的研究中,可以利用文献[39]的论点,那就是氧活性的稳定值完全取决于固体相的本质。一般地说,情况要复杂得多,在不同界面上氧活性的稳定值是不同的,同时,还发现,氧在这些表面间的传输实际上按不同的机理进行,所以,体相中氧活性的稳定值乃是各局域值的平均。

二、二维相的相变及其在催化中的作用

低能电子衍射(LEED)方法的广泛应用,揭开了二维相相变的面纱[40,41]。在现代文献中,并未严格定义过二维相和相应的相变的概念,但一般可理解为引起催化剂表面再构,使化学吸附原子的有序层结构发生变化的为表面的相变。在某些情况下,相则可理解为在三维晶格表面上是否形成与簇无关的局部形式的吸附。

根据吸附和催化研究中大量有关二维相的工作,早就注意到 CO 在金属上吸附和催化氧化时氧和 CO 形成的相。在 Conrad 等的工作中[42],该反应是在 Pd[111]晶面上用 LEED、UPS、热脱附以及等温动力学等方法研究的。显然,这是第一个利用 LEED 方法直接研究催化机理的工作。图 8－10 给出的是 CO 和 O_2 在晶面 Pd[111]上吸附时由 LEED 获得的有关二维结构转变的图。这有可能说明观察到的 CO 氧化的动力学。作者指出[42],这可以为各种金属的二维层结构和 CO 氧化动力学的特点做出表征。

在 O_{ad} 和 CO_{ad} 的表面浓度很小时(覆盖度＜10%单层),并不能形成有序层[图 8－10(a)],当加热时,(在温度低于室温时,才开始吸附)就发生二级反应

$$CO_{ad} + O_{ad} \longrightarrow CO_{2,ad} \qquad E = 105\ \mathrm{kJ/mol}$$

如果 CO 的表面覆盖度 $\theta<1/3$，而后为氧所饱和，那么就会形成二维小岛形 CO_{ad} 结构($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)$R30°$(θ_{CO} 至 1/3)以及小岛形 O_{ad} 结构(2×2)($\theta_O=0.25$)。把 CO 通过该结构后就会生成更加明显成型的 O_{ad} 结构部分(2×2)[图 8－10(b)]。这时反应在小岛界面上进行，但并不能用简单的二级动力学 $E=105$ kJ/mol 来描述。

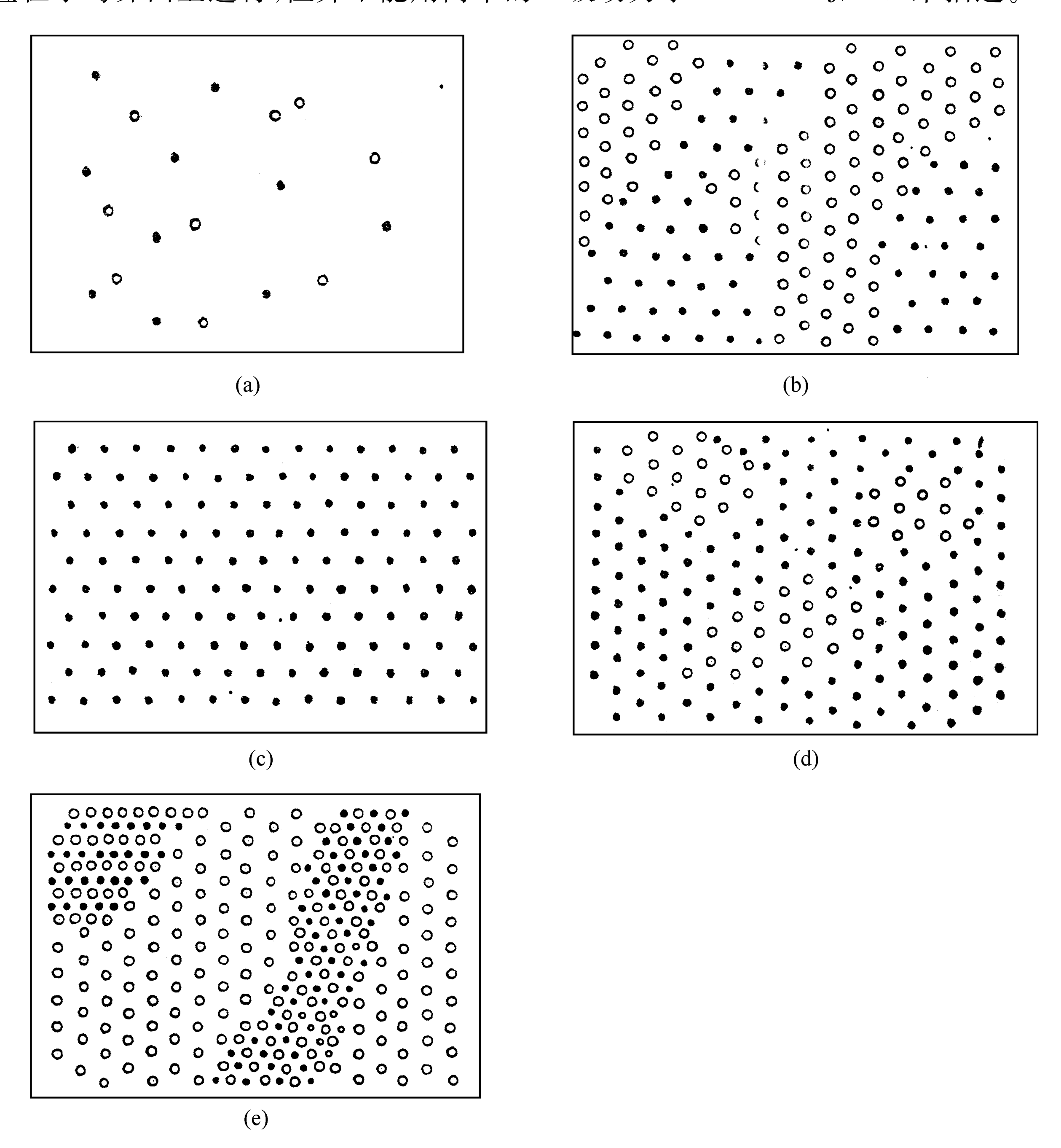


图 8－10　Pd[111]晶面上吸附氧(暗点)和吸附 CO(亮点)的图

(a) 很小浓度时的 CO_{ad} 和 O_{ad}；(b) CO_{ad} 达 $\theta=0.33$ 和 O_{ad} 达 $\theta=0.25$ 时[42]；(c) $\theta=0.25$ 时；(d) 于 $\theta_O=\theta_{CO}=0.33$ 时生成的小岛；(e) $\theta_O=\theta_{CO}=0.5$ 时形成的混合结构[42]

如果氧的吸附达到饱和，于 $\theta=0.25$ 时就会形成 2×2 结构[图 8－10(c)]，但是，如果之后加入量不大的 H_2 和 CO，那么，就会再吸附附加的 O_2 量，直到 $\theta=1/3$ 并形成压缩结构($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)$R30°$以后再吸附就会出现同样的结构[图 8－10(d)]。由于 CO_{ad} 和 O_{ad} 相互作用，生成 CO_2 时，二维相界面上的部分中心将被解放出来。

同时，O_{ad} 的压缩结构弛豫成原来的 2×2 结构。LEED 数据揭示了反应 $CO \longrightarrow CO_{ad}$；$CO_{ad} + O_{ad} \longrightarrow CO_2$ 的进行，观察到反应按 p_{CO} 成一级，$E = 75$ kJ/mol。这样的动力学以前已从形式上用碰撞机理说明过。虽然实际上反应并非通过气相 CO 分子碰撞吸附氧完成的。在这样的情况下 CO(或 H_2)通过如下方式改变了吸附氧的二维相，即使它渐渐变成对催化具有反应能力。

当表面为氧所饱和并吸附 CO 至饱和时，可以观察到共吸附和形成覆盖度 $\theta_O = \theta_{CO} = 0.5$ 的混合结构(2×1)[图 8-10(e)]。光电子谱数据指出了不同覆盖度时 O_{ad} 和 CO_{ad} 的电子结构变化，在小岛内生成 CO_2 时显示出活化能相当小。应用 STM 可能说明 CO 在 Pt(100)上氧化时的相形成机理[43]：指出，气体在 Pt 晶面上吸附时是按二维相晶核形成和生长的机理进行的，根据 STM 的结果，当在 CO 气体(及 NO)中原来的六方相，在 Pt(100)晶面上出现之后，就会形成大小从 0.2 nm (300 K)至 7 nm(460 K)高于平面 0.2 nm 的小岛相(1×1)。还进一步观察到小岛以速率 300 nm/s 生成。晶核的形成是按涨落机理通过生成中间化合物[六方 Pt(100)+CO_{ad}]进行的。后者在达到最后的临界浓度时 $\theta_{CO} = 0.07$，可以转化成最后的二维相

$$\text{六方 Pt(100)} + CO_g \longrightarrow [\text{六方 Pt(100)} + CO_{ad}] \longrightarrow (1\times1)\text{Pt(100)} + CO_{ad}$$

C_2H_4 在 Pt(100)上的吸附作用，是按稍微不同的另一种机理进行的，在研究的条件下(510 K，5×10^{-7} Pa)，晶核的形成始于缺陷——先是在阶梯上而后发展到上、下平台上。得到的是平行带——凸出部分和沟、槽的总和。当 1×1 的相增长时，凸出部分的宽度将增大，在这种情况下，过程是通过两个亚稳状态($n=2$ 或 $n=3$)进行

$$\begin{aligned}\text{六方 Pt(100)} + C_2H_4 &\longrightarrow [\text{六方 Pt(100)} + C_2H_{4(ad)}] \\ &\longrightarrow [\text{六方 Pt(100)} + C_2H_{n(ad)}] + H_{2(g)} \\ &\longrightarrow (1\times1)\text{Pt(100)} + C_2H_{n(ad)}\end{aligned}$$

其中，$n<4$。

在文献[13,44]中，作者使用了晶核形成和成长的模型，对二维相转变的动力学进行了描述。这个模型可以说明多相催化反应中的许多非正规的现象。

下面先来看一下把反应物之一的吸附看作在催化剂表面上生成新的二维相的过程。根据 Delmon 的意见[45]，对二维过程的动力学，可以利用晶核形成和成长的模型，催化剂在表面上形成新相的第一步是形成晶核——由几个新相原子组成的簇。为了描述这一过程的动力学，可以利用以核的临界尺寸为依据的均相(涨落)成核概念。晶核临界尺寸的热力学定义可由方程

$$\partial F/\partial N = 0; \qquad \partial^2 F/\partial N^2 < 0 \tag{8-22}$$

给出[13,14]。其中，F 为体系的 Helmholtz 能量；N 为进入晶核的粒子数。

如果作为一个动力学过程来考查晶核的生成，那么，其中粒子数 N 将随时间

变化,可以写成

$$dN/dt = f(N) \tag{8-23}$$

式中:$f(N)$——某种函数。

这样,晶核临界尺寸的动力学定义就可以表示为

$$\begin{aligned} N &= N_{crit} \text{ 时}, \quad dN/dt = 0 \\ N &< N_{crit} \text{ 时}, \quad dN/dt > 0 \\ N &> N_{crit} \text{ 时}, \quad dN/dt < 0 \end{aligned} \tag{8-24}$$

式中:N_{crit}——临界晶核的粒子数。

可以指出,两个定义式(8-22)和式(8-24)是一致的。生成晶核的动力学可以看作是一个可逆的连续反应体系

$$A + A \Longrightarrow A_2; \quad A_2 + A \Longrightarrow A_3; \quad A_i + A \Longrightarrow A_{i+1} \cdots$$

$$A_{crit} + A \Longrightarrow A_{crit+1}$$

有时还可在体系中引入晶核合并的反应[46]

$$A_n + A_m \Longrightarrow A_{n+m}$$

在最简单的情况下,如果忽略晶核合并反应,那么就可以得到稳定状态中的晶核生成速率

$$r = k'c^m \tag{8-25}$$

式中:k',m——某种常数;

c——形成晶核的物质浓度。

实验指出了式(8-25)的正确性[46]。指数值主要取决于具体体系,对水凝缩$m=37$,在别的情况下,m要小得多。在金属氧化物时,形成临界晶核的数据还很有限。文献[47]指出,当铅氧化时,速率控制步骤是反应

$$2Pb + M \longrightarrow Pb_2 + M \quad (\text{M 为第三种粒子})$$

恒定速率为$2\times10^{-3}\ cm^3/s$,在这种情况下,$m=2$。

假定晶核形成的速率取决于表示式

$$dr/dt = h\,\theta^n \tag{8-26}$$

式中:dr/dt——单位时间单位表面上出现的晶核数;

θ——吸附粒子所覆盖的表面(表面覆盖度);

n——形成晶核所必要的粒子数;

h——常数。

可以认为,二维晶核沿每个坐标轴的生长速率和吸附粒子的浓度成正比

$$r_x = k_x\theta; \quad r_y = k_y\theta \tag{8-27}$$

那么,至时间t时,在τ时间内出现的晶核平面将等于

$$S(t,\tau) = k_x k_y\left(\int_z^t \theta dt\right)^2 \tag{8-28}$$

至时间t时,所有晶核平面的总和为

$$S(t) = hk_x k_y \int_0^t \theta^n(\tau)\left(\int_\tau^t \theta \mathrm{d}t\right)^2 \mathrm{d}\tau \tag{8-29}$$

对反应速率,由式(8－29)很容易获得

$$\mathrm{d}S(t)/\mathrm{d}t = 2hk_x k_y \theta \int_0^t \theta^n(\tau)\left(\int_z^t \theta \mathrm{d}t\right)\mathrm{d}\tau \tag{8-30}$$

表示式(8－29)和式(8－30)并没有考虑由于晶核有可能相互覆盖的关系而使速率降低的因素。如果考虑这一关系,那么,在计算时就必须引入一个虚构的转化率[45],这样一来,取代式(8－29)和式(8－30)就可以写成

$$\theta_{n,F} = 1 - \exp\left[-k\int_0^t \theta^n(\tau)\left(\int_\tau^t \theta \mathrm{d}t\right)^2 \mathrm{d}\tau\right] \tag{8-31}$$

$$\mathrm{d}\theta_{n,F}/\mathrm{d}t = k(1-\theta_{n,F})\theta\int_0^t \theta^n(\tau)\left(\int_\tau^t \theta \mathrm{d}t\right)\mathrm{d}\tau \tag{8-32}$$

式中:k——速率常数;

$\theta_{n,F}$——新相的表面覆盖度。

如果假定在整个过程中,吸附粒子的表面覆盖度保持不变,那么,式(8－32)实质上就可推导出晶核按指数规律生成的熟知的方程式[45]

$$\mathrm{d}\theta_{n,F}/\mathrm{d}t = k(1-\theta_{n,F})\theta^{n+2} t^2/\tau \tag{8-33}$$

式(8－32)和式(8－33)描述了二维相在催化剂表面上的生成动力学,如果假设在表面相的转化过程中发生活性中心重新生成或者消失的情况,那么,式(8－32)或式(8－33)描述的将是处理的非稳定周期和催化剂的失活状态。在这种情况下,催化剂活性随时间变化的曲线上就会出现诱导周期和自动加速段。

现在再来看一下更复杂的可逆相转变的情况,让反应物之一在催化剂表面上吸附时就产生晶核,其在表面上成长的过程中形成了新相,当第二种反应物吸附时新相将按照相同的机理(生成老相晶核和成长)遭到破坏,因此,就可以说明如催化剂的氧化和还原过程。与此相关,到底在哪个相上进行反应物的吸附呢?可能有几种情况:

(1) 假定反应物 A 和 B 在两种相上吸附,而且吸附和脱附的速率常数相同,在这种情况下,可以写出如下的动力学方程组

$$\mathrm{d}\theta_A/\mathrm{d}t = k_{ad}^{(A)}(1-\theta_A-\theta_B)p_A - k_{des}^{A}\theta_A - r_A \tag{8-34}$$

$$\mathrm{d}\theta_B/\mathrm{d}t = k_{ad}^{(B)}(1-\theta_A-\theta_B)p_B - k_{des}^{B}\theta_B - r_B \tag{8-35}$$

$$\mathrm{d}\theta_{n,F}/\mathrm{d}t = k_1(1-\theta_{n,F})\theta_A\int_0^t \theta_A^{n_A}(\tau)\left(\int_\tau^t \theta_A \mathrm{d}t\right)\mathrm{d}\tau$$
$$- k_2\theta_{n,F}\theta_B\int_0^t \theta_B^{n_B}(\tau)\left(\int_\tau^t \theta_B \mathrm{d}t\right)\mathrm{d}\tau \tag{8-36}$$

式中:θ_A,θ_B,$\theta_{n,F}$——组分 A、B 和新相的覆盖度;

k_{ad},k_{des}——吸附和脱附的速率常数;

k_1,k_2——新相形成和分解的有效速率常数;

r_A,r_B——物质 A 和 B 的消耗速率;

n_A，n_B——形成晶核必须的物质 A 和 B 的分子数；

p_A，p_B——组分 A 及 B 的分压。

式(8－34)和式(8－35)是均匀表面上的动力学的一般描述，而式(8－36)则为描述表面上相转变的形式方程。

观察一下对 A 为一级的反应，如果催化剂是新相，即

$$r_A = k\theta_{n,F}\theta_A;\qquad r_B = 0 \tag{8－37}$$

这时，在稳定状态下，

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{[1+(k/k_{des}^{(A)})\theta_{n,F}]\{1+a_B p_B+[a_A p_A/(1+k\theta_{n,F})/k_{des}^{(A)}]\}} \tag{8－38}$$

$$\theta_B = \frac{a_B p_B}{1+a_A p_A+a_B p_B/(1+k\theta_{n,F})k_{des}^{(A)}} \tag{8－39}$$

式中：a——吸附系数。

在 $k\theta_{n,F}<k_{des}^{(A)}$ 时，式(8－38)和式(8－39)与均匀表面的一般表示式没有区别。假定为了简单起见，该条件可以满足。现在来探讨一下式(8－36)的恒定解。令 $d\theta_{n,F}/dt=0$，则在稳定状态下应满足条件

$$k_1(1-\theta_{n,F})\theta_A^{n_A+2} = k_2\theta_{n,F}\theta_B^{n_B+2} \tag{8－40}$$

由式(8－40)可见，在该情况下，体系中的稳定状态是唯一的，为新相占有的表面的稳定部分等于

$$\theta_{n,F} = k_1\theta_A^{n_A+2}/(k_1\theta_A^{n_A+2}+k_2\theta_B^{n_B+2}) \tag{8－41}$$

在 $n_A=n_B=n$ 和 $k\theta_{n,F}<k_{des}^{(A)}$ 时，将得到最简单的动力学方程

$$r = \left(\frac{k_1 a_A p_a}{1+a_a p_A+a_B p_B}\right)\frac{\alpha(p_A/p_B)^{n+2}}{1+\alpha(p_A/p_B)^{n+2}} \tag{8－42}$$

其中

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2}(a_A/a_B)^{n+2} \tag{8－43}$$

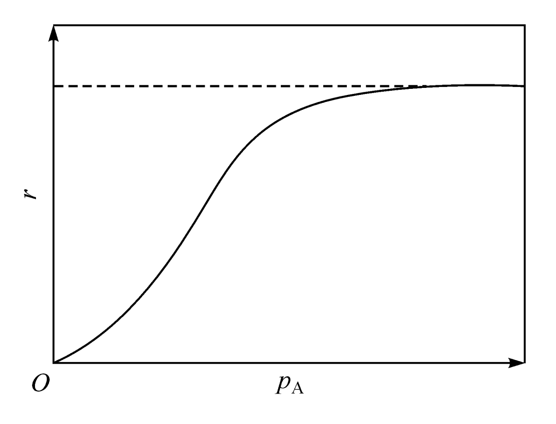


图 8－11　说明式(8－42)反应速率和压力关系的二维相的表面覆盖度和原料、产物压力的关系图

在 p_B＝常数时，r 和 p_A 的关系可以用一级的起始部分，而后是迅速增长的部分和最后为饱和的曲线来表示(图 8－11)。对相对于物质 B 为一级的反应，同样有

$$r = \left(\frac{k a_B p_B}{1+a_A p_A+a_B p_B}\right)\frac{1}{1+\alpha(p_B/p_A)^{n+2}} \tag{8－44}$$

由式(8－44)可见，反应速率与 p_B 绝对有关，当 p_B 很小时，速率随 p_B 而增大，而后迅速下降实际至零。这是因为在活性中心数恒定的情况下，反应速率随 p_B 而增加，但以后 B 的吸附将破坏催化剂的活性表面。

由式(8－42)和式(8－44)可见，在简单的情况下，多相反应动力学在催化剂表面上有相变过程参与时，稳定状态下的反应速率 r 可以写成以下形式

$$r = r_1 r_2 \tag{8－45}$$

式中：r_1——相组成的变化速率；

r_2——催化剂表面不变时的反应速率。

这种动力学的特点可通过出现非正常的高次数 $n=3$ 来表征。类型为式(8－45)则是说明反应有周期性诱导，有自动加速和迅速抑制段的实验曲线。在具有这种动力学的开放体系中还可能有多种稳定态的范围和极限环。

(2) 现在来观察一下组分 A 及 B 主要吸附在反应过程中生成的催化活性相的情况。这时，当为新相占有的表面覆盖度增大时，催化活性即将增大，同时，还将加速新中心的发生和毁灭过程。这些过程的竞争取决于体系的复杂行为。这里，吸附动力学也同样可用式(8－34)～式(8－36)来描述。考虑到 θ_A 和 θ_B 为分子 A 或 B 在新相上的覆盖度，对相变的动力学方程

$$\frac{d\theta_{n,P}}{dt} = k_1(1-\theta_{n,P})\theta_{n,F}\theta_A\int_0^t(\theta_{n,F}\theta_A)^{n_A}\int_\tau^t(\theta_{n,F}\theta_A dt)d\tau$$
$$-k_2\theta_{n,F}^2\theta_B\int_0^t(\theta_{n,F}\theta_B)^{n_B}\left[\int_\tau^t(\theta_B\theta_{n,F}dt)dt\right]d\tau \tag{8－46}$$

是正确的。

与前述类似，在稳定状态下，可以满足条件

$$k_1(1-\theta_{n,F})\theta_{n,F}^{n_A2+}\theta_A^{n_A2+} = k_2\theta_{n,F}^{n_B2+}\theta_B^{n_B2+} \tag{8－47}$$

用 $n_1 = n_A - n_B$ 表示，则

$$\Psi_1 = (1-\theta_{n,F})\theta_{n,F}^{n_1}\theta_A^{n_1} = k_2/k_1(\theta_B/\theta_A)^{n_B2+}\theta_{n,F} = \Psi_2 \tag{8－48}$$

稳定状态相当于式(8－48)对 $\theta_{n,F}$ 的解，由式(8－48)可见，体系中对 n 值的关系可以达到三个稳定态。式(8－48)的图形示于图 8－12(a)中，较高的(曲线 3)和较低的(曲线 1)的稳定条件是稳定的，而中间的(曲线 2)的稳定条件则是不稳定的。

(3) 假定组分 A 吸附在新相上，而组分 B 则在旧相上。被认为是催化剂活性的新相，在稳定状态下 $\theta_{n,F}$ 由条件

$$\Psi_3 = k_1(1-\theta_{n,F})\theta_{n,F}^{n_A2+}\theta_A^{n_A2+} = k_2\theta_{n,F}(1-\theta_{n,F})^{n_B2+}\theta_B^{n_B2+} = \Psi_4 \tag{8－49}$$

所决定。式(8－49)的图形解示于图 8－12(b)中，可见在体系中可能有四个稳定状态。

所述研究指出了在多相催化中，二维相的转变和不稳定现象之间有着可能的联系。催化反应速率方程中出现高的动力学级数可能和生成新表面或新体相的晶核过程有关。

在 Zhdanov 的工作中[48]，曾根据文献[13,44]的理由做了批评性的评论，他认为，式(8－36)包括了由相互排斥的假定获得的项：第一项描述的仅是分子 A 在激

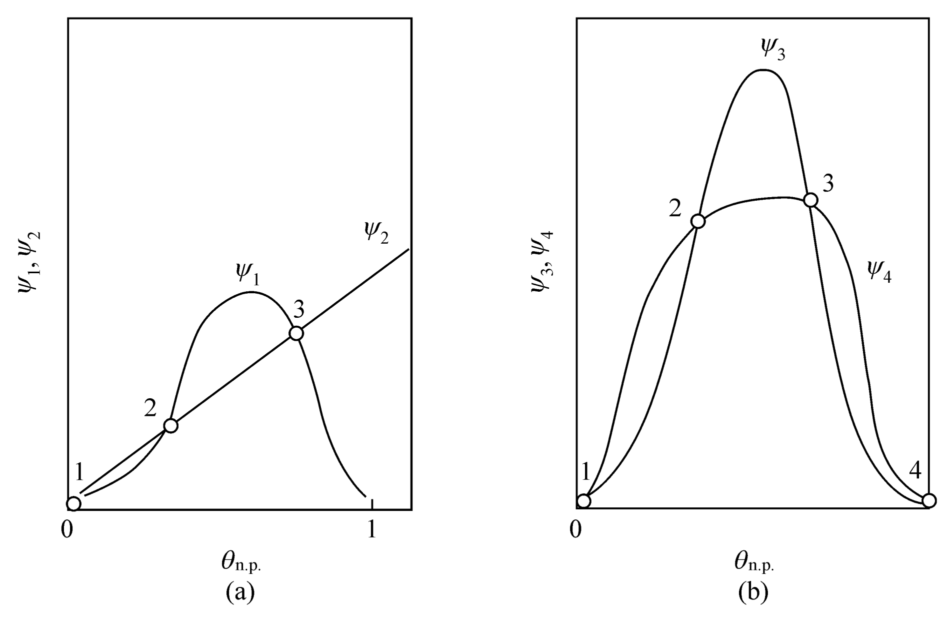
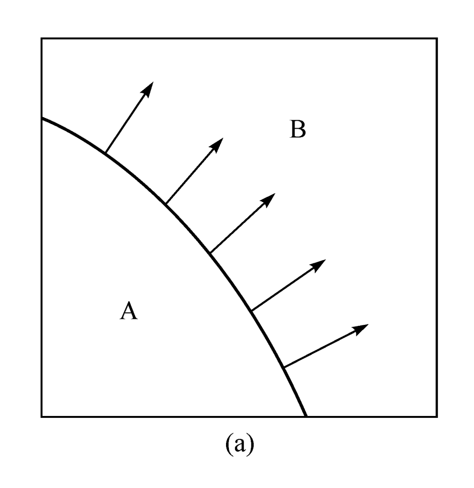


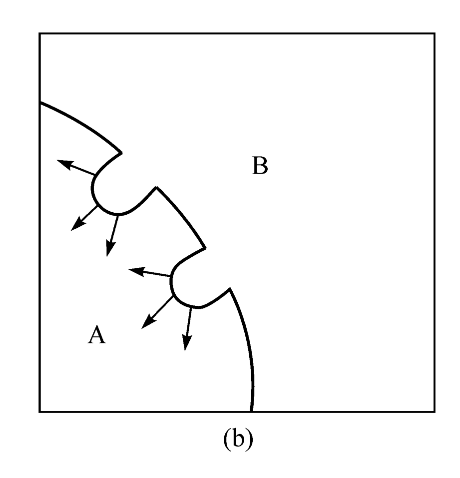
图 8－12　式(8－48)和式(8－49)的图形群
数字表示稳定解[13]

发时形成新相和成长，而第二项描述的仅是 B 分子在激发下形成老相和成长。

然而，Zhdanov 的推论仅在相变机理导致相界面变为均一时才正确。实际上在所述情况下，真实的相变过程要复杂得多[49]。过程是在金属-氧化物、氧化物-气体、金属-气体界面上进行的，此外还应该指出，在母体 B 中，相 A 的晶核和母体 A 中 B 晶核粒子之间，由于相间能量的差异，粒子的结构可能也是不同的[50,51]。在图 8－13 中，根据文献[51]示出了 B 相中 A 相的空间以及 A 相中的 B 相。由于能量上的差别，生成晶核的过程 A ⟶ B 和 B ⟶ A 是按不同方式进行的。由此，在曲线上就可以观察到相变程度和温度关系的滞后现象。在滞后圈内，体系是两相的。



(a)



(b)

图 8－13　在 B 相中形成 A 相晶核(a)和在 A 相中形成 B 相晶核(b)的图[51]

可见，文献[13,44]中提出的模型并不包括任何内部的矛盾，只要注意一下所得动力学方程式(8－36)可以近似地描述整个过程就够了。它并不能解释成为唯一的相间颗粒迁移动力学的数学描述。

除此之外，文献[13,44]中假定的在表面上晶核竞争成长的图解，不仅可以用

于表面氧化物的生成，而且还能用于混合物吸附时（例如，在 Pt 上同时吸附 CO 和 H_2，或者 CO 和氧[42]）生成有序原子的二维结构。在这些情况中，显然，“五种”不同组分的界面不能用一个均匀相的界面来表示。在一般情况下，可以指出文献[13,44]中式(8-36)中的两个项属于相界面不同部分的迁移。

在文献[59]中已经指出，在和晶核生成速率不同的有关相界面上的反应速率，可通过用 θ^n 或 $(1-\theta)^n$ 以及 $\exp(-\alpha\theta)$ 形式表示的和覆盖度的关系来表征。在稳定的情况下，从动力学的解可以近似地得出关于可能有多种稳定态的结论。

相界面上组分的浓度，由于扩散的差别，或者相变时催化活性的强烈变动，可以发生变化。相界面本身不仅可以不均匀，而且也可以是不稳定的。根据文献[53]的意见，如果在相界面上加入新的分子，例如还原相和氧的相互作用时

$$M^{2+}+\frac{1}{2}O_2(g)+2e^- \longrightarrow MO+\square_{M^{2+}}$$

式中：$\square_{M^{2+}}$ ——阳离子缺陷。

相界面在地貌学上就被稳定了。在相反的反应中，

$$MO+\square_{M^{2+}} \longrightarrow M^{2+}+\frac{1}{2}O_2(g)+2e^-$$

这里生成的“减去的结构”，可使界面在地貌学上变得不稳定。地貌学上的不稳性可以导致生成深的“孔”（三维情况下），和把表面弄松。

在 Naumovch 及其同事们的工作中[54]，通过实验指出，当存在非平衡的“冻结的”缺陷时，二维体系就会分解成单独相的小岛（分散作用）。这时界面的长度将增大，然而体系的能量将有所减小，这是由于和非均匀分布的原子相互作用的能量增大的关系。利用 LEED 对 Li/W(110) 相，在同时存在的 $C(2\times2)(\theta=0.25)$ 和 $C(1\times3)(\theta=0.5)$ 的二维相之间，观察到了最初成尖锐直线的界面，而且随时间还观察到了第二个相中有第一个相和在第一个相中有第二相的小岛。

在 Ustanov 的工作中[55]，用 LEED、电子脱出功，热脱附等方法，研究了简单气体的吸附和脱附动力学，根据他的见解，在许多情况下，简单气体在金属上的化学吸附分三步进行：①预吸附状态，——物理类型的起始弱吸附；②向二维晶化的活性中心的表面扩散（阶梯，位错等上的棱）并形成二维晶核；③二维化学吸附相的成长。预吸附状态是可逆吸附的二维气体，与有序的二维化学吸附相的小岛处于动态平衡之下，在较高压力和纯表面气体较低温度时才存在，饱和时转化成小岛中凝缩的可移动层。

在大多数金属上，吸附时发现有三种有序相：① β_1 相，通过一个原子的吸附，例如晶面(100)的 $C(2\times2)$ 结构；② β_2 相，这里，每个金属原子都载有吸附粒子；③分布在成 β 状态的单层粒子上的弱结合相 α、β_2 和 β_1 状态可连续地覆盖，同时通过热脱附又可以按相互序列释放出来。

图 8-14 给出了根据 Ustanov[55] 于吸附时获得的在 β_2 相中形成小岛以及脱

附时在 β_1 相中形成小岛的图。气体在清洁表面上吸附时,要求气相是过饱和的,这时气相中吸附质的化学位大大超过化学吸附粒子的化学位,即 $\mu_r(p, T_r) > \mu_A(\theta, T_A)$[图 8-14(a)]。当吸附质和金属之间的键很强时,在较低的气体压力时,相应于饱和状态的晶核形成就能进行。稳定的二维小岛的半径(和生成均相晶核理论相同)和过饱和度 $\Delta\mu = \mu_r - \mu_A$ 成反比,随着衬底温度 T 的升高(通过减小过饱和),小岛的大小就会随之增加。加热时($\theta \approx 0.5$),不可逆有序的无定形吸附质相当于形成的二维小岛,同时,和第一种相变一样进行。在不太过饱和时,随着 θ 的增加,β相小岛的大小就会降低。于 $\theta = 0.5$ 时,它就会形成整个的相[图 8-14(c)]。当化学吸附不强同时又不太过饱和,在 $1 > \theta > 0.5$ 时,相变 $\beta_2 \Longrightarrow \beta_1 + \beta_2 \Longrightarrow \beta_1$ 就像第二种相变,在脱附过程中,发生了相反的次序,而在 $\theta > 0.5$ 时,如果 $\mu_r < \mu_B$ 在 β_2 相中就会出现自由相部分[图 8-14(b)]。

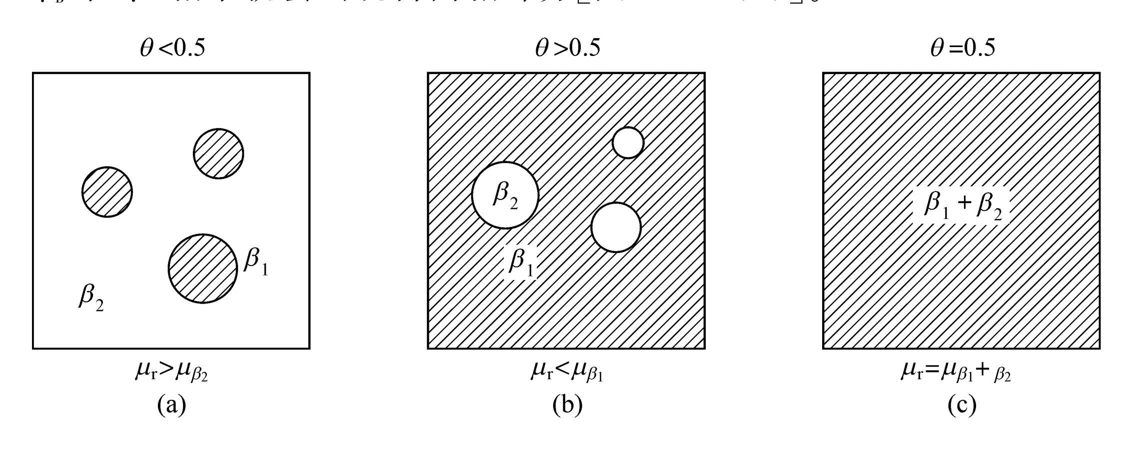


图 8-14 过饱和对金属上生成二维表面相的影响图[55]

关于二维相转化动力学的实验数据,长时间来就相对地少。仅在最近几年,由于两种实验方法:显像(video)LEED(低能电子衍射动态学研究)和 STM 的发展才有相当量的文章发表(综述性文章参见文献[56、57])。第二种方法有很明显的缺点:借助于该方法,只能在高真空下测定相变。此外,大多数研究一般都是通过迅速提高或降低温度的方法,是针对将平衡相跃进式地转化成非平衡相的。这样的步骤一般并不适用于研究相形成的起始步骤,即成晶核的步骤。

已详细研究过 W(100)上 O_2 吸附层和在 Mo(110)上 S 吸附层以及 Ir(100)和 Pt(100)上 O_2 和 CO 吸附层的二维相变动力学以及 Si(111)纯表面的再构动力学。在后一个情况下,硅的表面由低温下的(2×1)结构转变成高温时的(7×7)结构。在所有情况下,动力学都相应于已生成的新相小岛按 $L\text{-}t^n$ 定律线性生成(其中,L 表示小岛的线性尺寸;$n = 0.33 \sim 0.5$)。在二维相的转变中,还有有关效率不高的例子,例如,在清洁的 Pt(100)晶面上观察到了(1×1)结构向(1×5)的转变,但是在后一个步骤中,同时发生了(1×5)相转变成六方相,结果使线性原子层发生移动。

三、相变点附近的催化

关于在相变点附近的催化转化是值得单独研究的问题。在催化方面的工作，可以提出诸如在催化和吸附条件下生成的新相,可以引发或抑制催化反应,或者明显改变其速率等看法[58]。在马氏体转化和同类型迅速无扩散的相变过程中

反铁磁性(体)$\Longrightarrow$顺磁体

酒石酸钾钠电体$\Longrightarrow$顺电体

在相变点附近的催化反应可以期望得到不寻常的温度变化曲线。图 8-15 示出了由 Delmon 等研究 NiO 用氢还原得到的速率变化结果[59]。可见在反铁磁体向顺磁体 NiO 转化的 Neel 温度处,观察到 NiO 还原速率有一个快速变化。

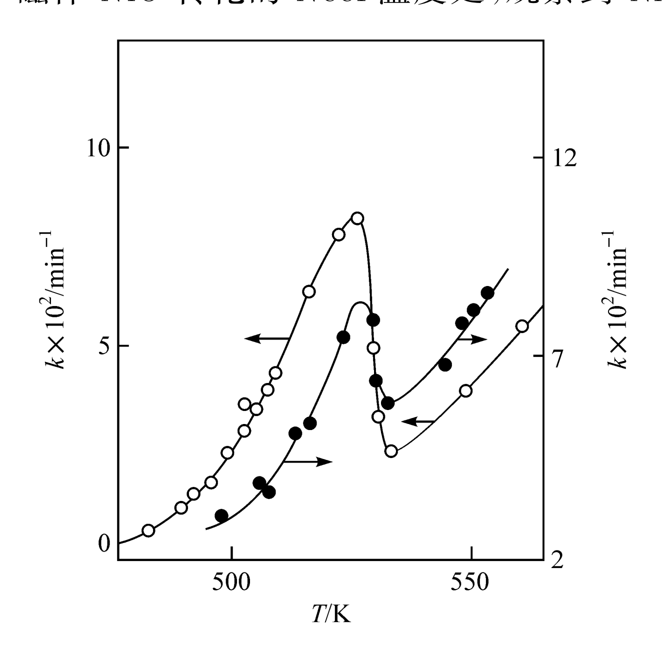


图 8-15 NiO 用氢还原时速率常数和尼尔温度点附近温度的关系[59]

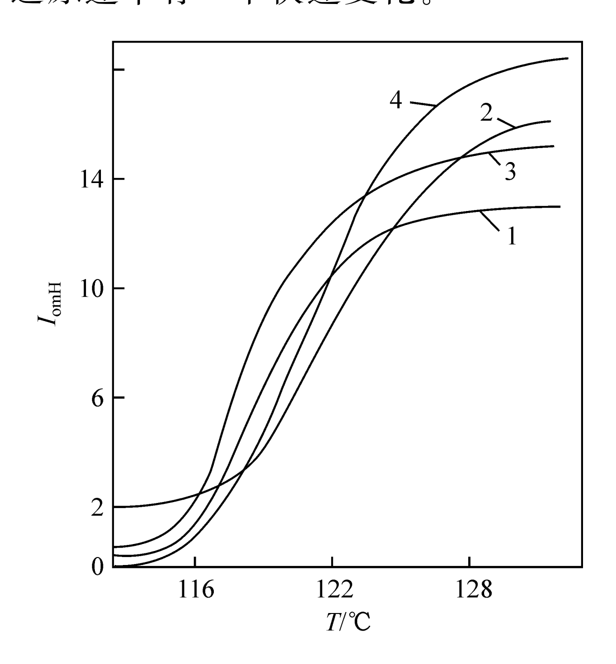


图 8-16 $BaTiO_3$ 中酒石酸钾钠电体$\Longleftrightarrow$顺电体转变中,于真空中吸附不同气体时,Fe^{3+} 的 ESR 信号强度的变化[60]

1. 真空;2. O_2;3. C_3H_6;4. CO

前苏联化学物理研究所用顺磁共振方法(ESR)系统地研究了酒石酸钾钠电体于 Curie 点 T K 附近的催化和吸附性质。在钛酸钡的 Curie 点(403K)吸附不同气体时会移动数度。这时受体和供体可以向不同方向移动,NO 和 O_2 可以提高 TK,而 CO 及丙烯则使 T K 降低(图 8-16)。在该情况下,酒石酸钾钠电体转变的指示剂是 $BaTiO_3$ 中作为自然杂质掺杂的 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的 ESR 信号,观察到的这些信号处于立方顺电体相中,而不在四方的酒石酸钾钠电体中,由于是多晶样品,转变会移动数度。

还研究了酒石酸钾钠相转变对吸附和催化相反的影响:在 $BaTiO_3$ 上,组分的吸附以及 CO 的氧化在顺电体相上而不在酒石酸钾钠相上进行。图 8-17 给出了 $BaTiO_3$ 被 CO 还原速率和温度的关系。当催化剂还原时,Mn^{4+} 转变成为 Mn^{2+},

这个过程是由 ESR 信号追踪的，在 TK 时，在 Arrhenius 关系式中观察到了曲折，CO 的氧化按氧化—还原机理进行。在酒石酸钾钠电体相转变的地段内，观察到了动力学规则的变化：催化剂的氧化速率不仅可以和气体氧化剂 O_2 的压力成比例，而且还可以和气体还原剂 CO 的压力成比例。CO 的作用在于在这种情况下能使 TK 移向有利于吸附和催化的方向[60]。

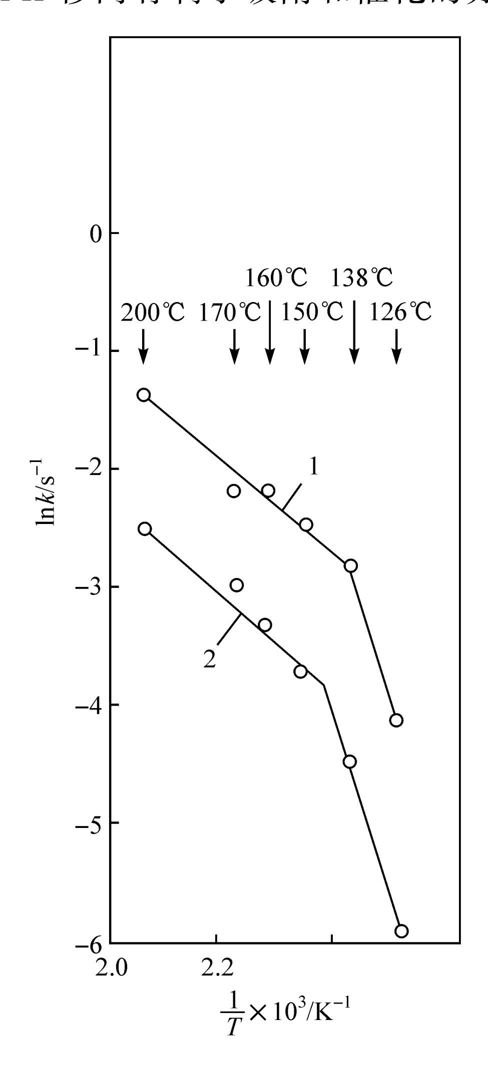


图 8－17　根据 Mn^{2+} 的 ESR 信号提供的动力学数据获得的 $BaTiO_3$ 用一氧化碳还原（曲线 1）以及吸收 CO（曲线 2）时，速率和温度的关系列出的点和 Curie 温度相当[60]

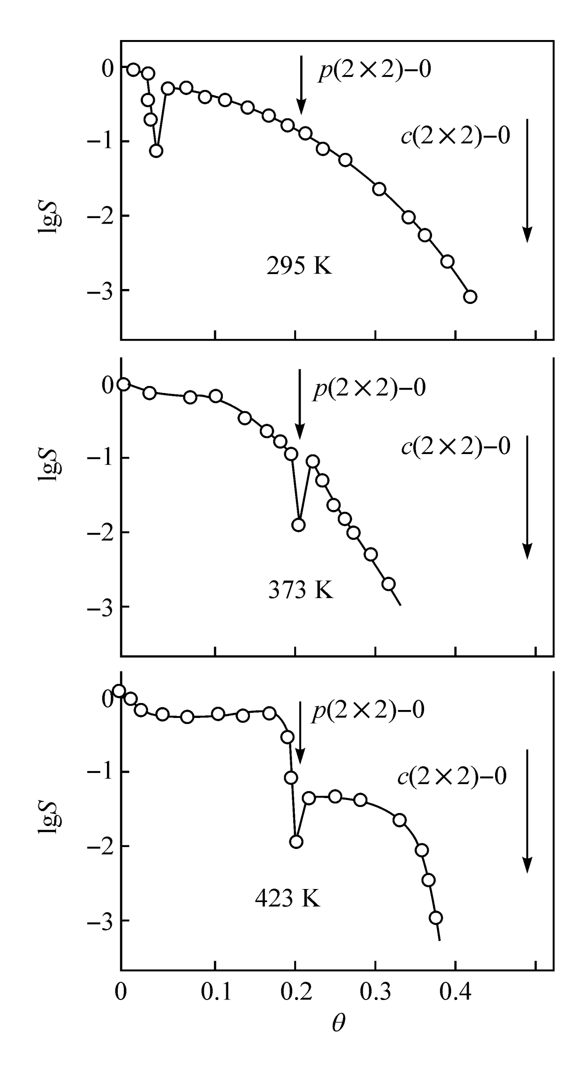


图 8－18　黏着系数 S 与不同温度下 Ni(100) 上表面覆盖度 θ 的关系，箭头指出的是出现二维相处[13]

注意一下已为许多研究者观察到的于二维相相变附近和吸附及催化有联系的不正常现象。那就是在转变点附近，出现黏着系数急速降低的现象。在图 8－18 中，根据 Boreskov 等的数据[13]，给出了氧在 Ni(100)上的黏着系数变化。可见当结构从一个转变为另一个时，出现一个最小的值，而且显然是取决于通过无序状态的转变。

在催化条件下，形成非平衡相的例子是在添加少量金属的氧化物表面上进行氧化反应时发现的。在 Il'chenko 等的工作中[61]，观察到用于氧化的氧化物催化

剂，如 V_2O_5 中加入极小量 Pt 时，后者具有活化作用。

在文献[62]中，利用原位扫描热量计的方法，在含极少量 Pt(0.15%)的 Pt/V_2O_5 催化剂上，研究了甲烷氧化到 CO_2 和 H_2O 的反应。在把 Pt/V_2O_5 加热到 823 K 时。在反应混合物中生成了已知的稳定相 V_2O_4，这个相的出现可以从发生在 341 K 的 V_2O_4(单斜)$\rightleftharpoons$$V_2O_4$(四方)可逆相转变的热效应观察到。稳定相在催化中于 548 K 时是完全没有活性的。

同时，于 548 K 用甲醇还原时，就会生成亚稳相的还原的钒氧化物，在这样的条件下，从样品取走了 20%～25%的氧，氧化物的有效化学计算式也近似于 V_2O_4，然而在 V_2O_4(单斜)$\rightleftharpoons$$V_2O_4$(四方)转变中，并未观察到热效应。亚稳相的稳定的催化活性可以保持将催化剂冷却至 458 K，而用氧将其再氧化的温度，几乎要比稳定的低 200℃。这时，亚稳相氧化的低温步骤(323～623 K)有着非正常的高热焓 ΔH(340～500 kJ/mol O_2)，亚稳相加热时，V_2O_4 即转变为稳定的和放出大量的热。

利用 XPS 方法研究 Pt/V_2O_5 的表面指出，催化以后的氧化相的表面，既可以是活性不大的稳定相，也可以是亚稳状态的高活性相。V_2O_4 相中所含钒原子的氧化态是 5+、4+或低于 4+，表面活性和非活性相的组成区别不大，至于说到 Pt 的状态，那么，根据 XPS 的数据，则 Pt/V_2O_5 在甲烷中加热时出现的催化活性相和氧化型 Pt(结合能 $4d_{5/2}$ 约 317 eV)消失以及出现金属 Pt(结合能 314.1 eV)相符合。

因此，Pt/V_2O_5 在甲烷氧化反应中，在 Pt 上将进行 CH_4 的解离

$$Pt + CH_4 \longrightarrow Pt—H + Pt—CH_3$$

原子状氢则在 V_2O_5 相中扩散，并将其还原成非平衡相 V_2O_4

$$Pt—H + V_2O_5 \longrightarrow Pt + V_2O_4 + OH(\longrightarrow H_2O)$$

非平衡相 V_2O_4 有利于氧向靠近可进行甲烷氧化的 Pt/V_2O_5 界面处传递，在这种情况下，氧和 CH_4 的吸附中心可能是分开的。

四、多个相组成的催化剂[18]

1. 多个相组成的催化剂中的非平衡过程

已经在催化反应进行中研究过非平衡的相变，并指出，在吸附和催化反应的某些情况下，甚至在稳定的催化条件下可以按照相变——形成晶核和成长的机理进行。与平衡热力学(相律)的要求相反，在催化条件下，简单的催化体系也可能转化成为两相。

通常，多组分催化剂就是由多个相组成的体系，在文献[63]中指出，从相律观点，由多组分体系形成的多个相一般并不存在对上述热力学上的限止，这样的限制实际上仅对双组分体系。在许多情况下，多相性对创建高活性和选择性的催化剂都有着原则性的意义。催化剂的多相性之所以重要，其原因之一就在于从一个相向别的相引入中间产物时可以将平衡引向不利(或有利)的方向。在本书第十章第

三节二中，将在导出的式(10－107)中指出，由于大大增大了化学计量方程左侧的中间化合物 X_1 的浓度，或者由于大大降低了方程右侧 X_2 的浓度，就可以克服中间步骤的吸热性。在多相催化中，第二个原因显然不利于平衡的移动。

对这一点，首先是由 Weisz[64] 通过仔细研究烃类在所谓的多功能催化剂上的转化后理解的。曾经指出，这特别是在 Pt/Al_2O_3 催化剂上的重整反应中，正构烷烃脱氢生成正构烯烃是在 Pt 上实现的，而后的正构烯烃骨架异构成异构烯烃则是在 Al_2O_3 或硅铝胶上完成的。对这样的反应，A(正构烷烃)$\longrightarrow$ B(正构烯烃)$\longrightarrow$ C(异构烯烃)，由于各步骤的空间分隔，可以获得很高的反应速率。如果反应 A $\longrightarrow$C 按下式

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} C$$

进行，那么，每一步的平衡常数 $K = k_1 / k_{-1} \ll 1$，如果每一步都是一级的话，总反应速率计算如下

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2[A]}{1/K + k_2/k_{-1}} = k'[A] \qquad (8-50)$$

在选择相应的速率常数 k_2 及 k_{-1} 时，产物 C 的收率要大大超过按简单连续反应 A $\longrightarrow$B $\longrightarrow$C 获得的收率。这就说明，如果对步骤 A $\rightleftharpoons$B 采用一个相，而对步骤 B $\longrightarrow$C 采用另一个相，那么就可以从反应区 A $\rightleftharpoons$B 对中间产物 B 获得更大的反应速率。在这一情况下，生成物 B 的最大速率将由扩散速率所控制。现在就来考虑一下扩散速率，Weisz 对反应速率得到表示式

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k'\left[1 + \frac{k'}{K}\left(\frac{L}{D}\right)\right]^{-1}[A] \qquad (8-51)$$

式中：D——B 的扩散系数；

L——中间物质 B 的扩散距离，其长度与颗粒大小或颗粒间距等同。

增大扩散系数和降低颗粒之间的距离，就能使反应向完全转化的方向移动。在文献[64]中，还对更复杂的在各相间分步进行的平行和连续反应的情况研究了选择性问题。

Weisz[64] 指出，验证各组分共同作用的最简单的方法是机械混合，为此，比较了催化剂各单独组分 X 和 Y 与相等量混合的 X＋Y 混合物的作用。如果在后一个情况中，速率高于各单独催化剂组分的速率之和，那就是说，过程是按相分别进行的多步骤的，转化的次序可以通过在反应器中按次序分层装入组分 X 和 Y 来确定。因此，Weisz 确定了多步骤反应：异构、加氢裂解和饱和烃氢解，并提出了对不同产品选择性的最佳条件。同时还利用式(8－51)的形式，计算出了为了达到最大选择性所必要的催化剂各个相的晶体大小。为了通过气相($D=2.10^{-3}\ cm^2/s$)和反应速率[$dN/dt=10^{-6}\ mol/(cm^2 \cdot s)$]计算典型的扩散系数，指出于机械混合所能达到的接触程度下，当颗粒大小 $L=10^{-4}$ cm 时，即可以进行反应。在气相中生

成的中间物质的分压甚至可以达 $p_B=10^{-2}$ Pa,相应的准数计算如下

$$p_B > 2.3\times10^9\left(\frac{T}{273}\right)\frac{dN}{dt}\left(\frac{L^2}{D}\right) \tag{8-52}$$

借助于相似准数,还成功地处理了对复杂催化过程,诸如烃类重整和加氢裂解、二甲苯转化成乙苯以及其他反应粒度尺寸最优的催化剂的活性和选择性。

因此,在催化中,中间步骤的吸热性,既可以依靠形成活性中心的超平衡浓度,也可以依靠在分别的反应区恒定地取出中间物质来克服。

Weisz根据他的表示式,还从热力系观点考查了独特的多步骤的反应 A $\Longrightarrow$ B $\longrightarrow$ C[64]。自由能的总变化 $\Delta F_{A\to C}$ 当然应该有负值,但是对中间步骤则是正值,在简单的单分子转化的情况下,

$$p_{B,\mathrm{equi}} = p_A\exp(-\Delta F_{A\to B}/RT) \tag{8-53}$$

同时式(8-52)将转变为

$$\Delta F_{A\to B} > RT\ln\left[4.4\times10^{-9}\left(\frac{273}{T}\right)Dp_A\Big/\left(\frac{dN}{dT}\right)L^2\right] \tag{8-54}$$

还可以提醒的是尚有更简单的情况,即热力学上不利的、无中间物质生成的方向相反的反应 A $\Longrightarrow$B $\longrightarrow$C,在这种情况下,由于在别的能强烈吸附产物 X 的表面上恒定地引入产物 X 的结果,就可以实现不利于平衡的移动。在 Roginskii 等的工作中[65],例如,由环己烷脱氢成苯

$$C_6H_{12} \Longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

在 Pt/Al_2O_3 催化剂上,发现进行的催化反应有称为"色谱系统"的现象,400～500 K时热力学上不利的反应,实际上可以完全移向右方,如果以脉冲进行反应,即把环己烷置于惰性气体流中送入催化剂。这时,在反应区中间吸附物质的浓度,由于恒定

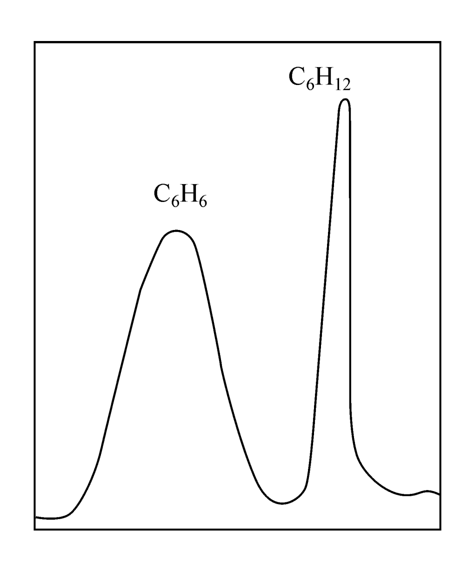


图 8-19 在 Pt/Al_2O_3 上环己烷脱氢成苯的催化色谱图[65]

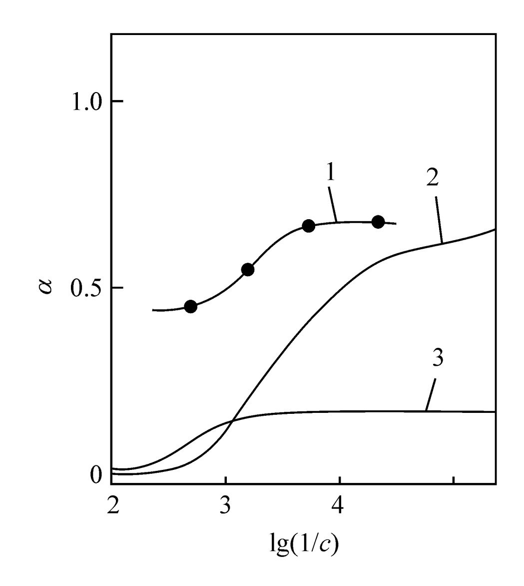


图 8-20 环己烷脱氢成苯的转化率和 lg(1/c)的关系

1. 色谱系统;2. 平衡曲线;
3. 在流动装置中

地带走反应物，实际上降低了。图 8－19 示出了典型的 412 K 时的在 Pt/Al_2O 上环己烷脱氢成苯的催化色谱图(反应产物的检测数据是在反应后无特殊分离的情况下获得的)。可见，苯和环己烷是分别溜出的。图 8－20 对由色谱系统获得的环己烷转化成苯的转化率和 lg(1/*c*)的关系以及由平衡曲线和由恒定动态系统获得的曲线图三者做了比较。

色谱系统的催化反应理论已在文献[66]中做了探讨，特别指出，如果平衡常数很小，而速率常数很大时，增大吸热反应速率的效应就特别显著。在催化剂中添加主要能吸附反应物之一的吸附剂，如在环己烷脱氢中的苯，那么，就可以使反应更大地移向右方。同时，在这样的情况下，催化剂的多相性就被利用了。

如果应用分子筛作为反应物之一的吸附剂，某些反应的活性和选择性都会有所提高。例如，分子筛可以在某些反应中用来通过凝缩除去水以及通过醇酯化除去低碳醇等[67]。在稳定多相催化的实际条件下，不仅可以通过中间化合物在催化剂不同相的颗粒之间的孔内扩散创立的浓度梯度，还可以在不同相的内部创立催化剂组分的梯度等。发生梯度的最详细的机理已在氧化－还原性氧化物的例子中作过较详细的讨论。

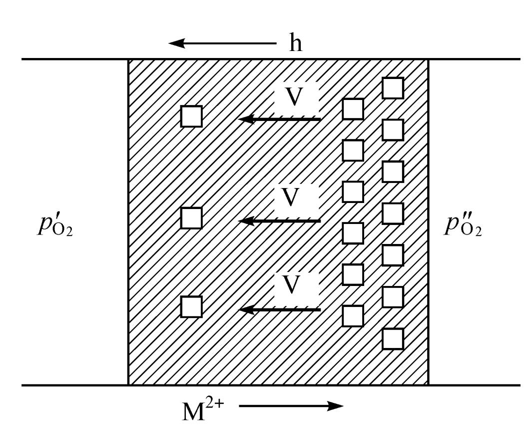


图 8－21　二侧处于不同氧分压(p'_{O_2} 和 p''_{O_2})时的氧化物 MO 晶格图
V. 阳离子空位；h. 空穴[63]

图 8－21 用图描述了两侧氧压不同的(p'_{O_2} 和 p''_{O_2})氧化物晶体 MO 的情况，在这样的氧化物中，O^{2-} 总是不移动的，但是，由于氧的化学位的梯度可以发生阳离子、阳离子空位□以及空穴的电流。阳离子空位沿坐标的稳定浓度分布为[53]

$$C_{\square}(y) = \frac{1}{W^{m}}\left[1 + (x_{\square}^{(0)} - 1)\right]\exp\left[-(W/D_{\square})y\right]$$

其中

$$W = -\frac{D_{\square}}{\Delta y}\ln\frac{1 - x''_{\square}}{1 - x'_{\square}} \approx \frac{D_{\square}}{\Delta y}\Delta x_{\square} \tag{8-55}$$

式中：$D_{\square}$——空位的扩散系数；

$x_{\square}^{(0)}$——起始空位的摩尔分数。

在固溶体($M_{(1)}M_{(2)}$)O 中，起始时缺陷如已有一些浓度时，离子 $M_{(1)}^{2+}$ 和 $M_{(2)}^{2+}$ 就能以不同的速率滑动，这就会使原来的均匀晶体分层。以固溶体 $Co_{0.1}Mg_{0.9}O$ 为例进行的实验，发现晶体不同面上的 O_2 —电位不同时，Co 就能在一个面上富集，而在另一个面上则富集 Mg[68]。如果有混合晶体，如均匀范围很窄的尖晶石 AB_2O_4，那么就会发生分层；相反，发生相的分解

$$AB_2O_4 + A^{2+} \longrightarrow 2AO + 2BO + (\square + 2h)$$

结果富集了移动较快的组分 AO。

尖晶石的分解动力学实际上已由实验做过考查。甚至已经注意到周期性地呈 Liesegang 环的不同相的层[69]。重要的是在有氧电位梯度和温度梯度以及机械压缩等时，也能观察到这样的动力学分解，当晶体 AB_2O_4 处于恒定的氧气氛时，晶体就能完全稳定，既不能观察到氧化，也不能观察到还原。

在多相氧化-还原催化中，氧及空位的稳定浓度梯度可能存在于单相催化剂中，这时，它具有氧化物晶格的结晶学上的相干性。显然，这些条件对建立活性的和有选择性的氧化催化剂，原则上是十分重要的。

2. 部分氧化催化剂

在图 8-22 中，根据文献[70]的数据，示出了随着这一领域内的工作发展，丙烯氧化制丙烯醛和丙烯酸时催化剂选择性的变化。在 20 世纪 50 年代，最好的催化剂是 Cu_2O，最高的选择性达 50%。至 20 世纪 60 年代，钼酸铋最好，选择性可达 85%。转化率达 82%。现在使用的含有四个、五个，甚至六个组分的氧化物催化剂。在部分氧化的高活性和高选择性的催化剂中含有若干个组分的必要性并非偶然。

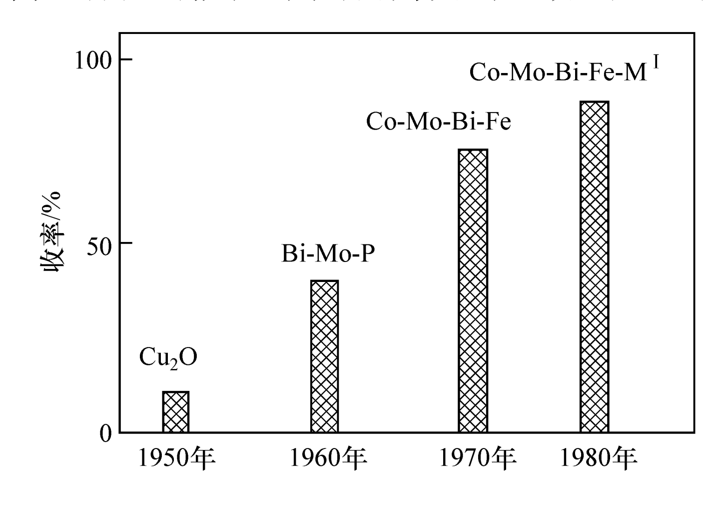


图 8-22 丙烯氧化制丙烯醛和丙烯酸时随催化剂组分增加(按年代)时催化剂选择性的变化

已在许多工作中仔细研究过部分氧化氧化物催化剂中多相性和活性以及选择性的关系。在丙烯部分氧化制丙烯醛的复杂的 Bi-Fe-Co-Mo-O 催化剂中，各个相的作用借助于原位 X 射线衍射相结构分析以及 Mossbauer 谱学研究已被确定[71]。原来的催化剂大体上由四种相：β-$CoMoO_4$、$Fe_2(MoO_4)_3$、β-$Bi_2(MoO_4)_3$ 和过量的 MoO_3 所组成。$Fe_2(MoO_4)_3$ 和 $Bi_2(MoO_4)_3$ 的晶体晶格结构是相近的。

在催化条件下，混合物 $C_3H_6:O_2$ 组成为 3∶1，2∶1 和 1∶1，相 $Bi_2(MoO_4)_3$ 的含量不变，而 $CoMoO_4$ 相的含量略有增加，同时，$Fe_2(MoO_4)_3$ 相的含量大大减少。由于还原的关系，变成了 β-$FeMoO_4$，后者仅在体系中有 β-$CoMoO_4$ 时才能形成。对不含 $CoMoO_4$ 的 Bi-Fe-Mo-O 在催化剂所做研究指出，在这样的催化剂中，于催化条件下并不发生 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的还原，纯 $Fe_2(MoO_4)_3$ 同样在催化条件下

也不能还原。所以,钼酸铁相乃是在催化条件下最活泼的相。它的还原是由于 β-$CoMoO_4$ 和 β-$FeMoO_4$ 晶格在结晶学上的相干性实现的。催化剂中的β-$FeMoO_4$ 相已由 Mossbauer 研究所发现,而 X 射线衍射由于 β-$FeMoO_4$ 和β-$CoMoO_4$ 的晶格参数十分相近而并未检测出来。相反,β-$CoMoO_4$ 的衍射强度,由于生成 β-$FeMoO_4$ 反而有一些加强。

达到反应产物丙烯醛的稳定收率要比催化剂达到稳定相组成快得多。这可以用反应在铁钼酸盐的氧化-还原相界面附近进行来解释:影响催化速率主要的不是表面相的面积,而是相界面间的长度(这个长度在不同还原时变化不大)。

催化剂的氧化和还原可以系统地用方程表示

$$C_3H_6 + 2Fe^{3+} + MoO_3 + O^{2-} \longrightarrow C_3H_4O + 2Fe^{3+} + MoO_2 + H_2O$$

$$O_2 + 2Fe^{3+} + M^{2+}MoO_3 \longrightarrow O^{2-} + 2Fe^{3+} + M^{2+}MoO_4$$

而后再在相界面上进行电子和氧的交换

$$2(Fe^{2+} + MoO_2) + (2Fe^{3+} + M^{2+}MoO_4) \longrightarrow$$
$$(2Fe^{3+} + MoO_3) + (2Fe^{2+} + M^{2+}MoO_3)$$

在丙烯醛的合成中,$CoMoO_4$ 中的 Co^{2+} 显然并未参与氧化-还原过程,因为用晶体晶格相同的 $MgMoO_4$ 取代 $CoMoO_4$ 时,催化过程的特性仅稍有变化。

图 8-23 给出了该多相催化剂中钼酸铁在 Mossbauer 谱中的同位素位移值(I, S)和丙烯氧化的总速率 r 随温度的变化关系[72]。实线代表同位素位移和具有典型 Debye 近似温度的理论关系,而箭头则表示与温度(680±20) K 相应的丙烯选择和深度氧化之间的温度界面;在较低温度下,具有 C_3H_6 温和氧化至丙烯醛的反应,而在较高的温度下则是深度氧化。

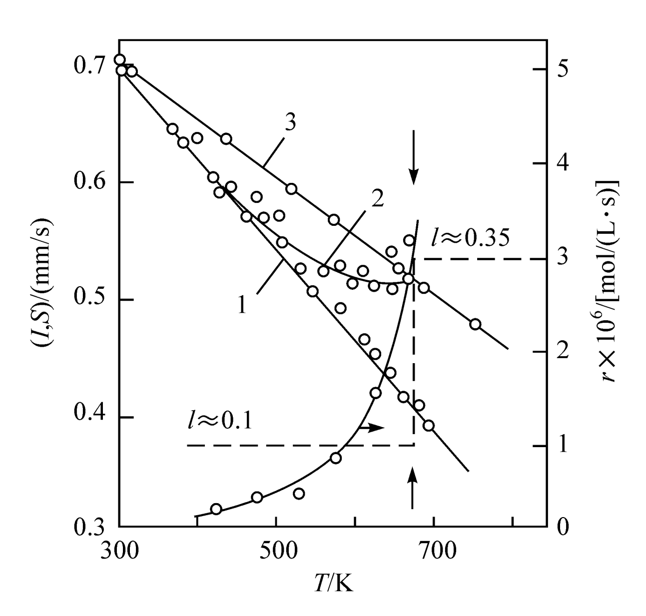


图 8-23 Co-Bi-Mo-Fe-O 催化剂上代表丙烯氧化总速率 r 的同位素位移和比值 $I=[Fe^{2+}]/[Fe^{2+}+Fe^{3+}]$的温度关系

1. 空气中;2. 在丙烯选择氧化至丙烯醛范围内,原位;3. 680 K 实验后,原位[72]。箭头表示温和氧化和深度氧化的温度界面

由图 8-23 可见,在空气中测定(曲线 1)的,(I, S)的温度关系可以很满意地用理论曲线表示,同样也可以表述 300~500 K 的原位相对实验。然而,当 $T \geqslant 520$ K 时测得的位移明显地表现出不正常偏离了理论值,达到了选择催化的恒值范围(0.52±0.02) mm/s。在温度 520~680 K 范围内,沿曲线 2 的(I, S)的变化是可逆的。在 680 K(开始深度氧化)催化剂有着本质的变化。β-$FeMoO_4$ 的分数突然增加(I 的值从 10%变化至 35%),此后,(I, S)的温度关系需用倾斜角迅速偏离温度的直线 3 来表示,这种关系一直能在 300~750 K 范围内保持。这无论是在原位

实验,还是在空气中。在 680 K 进行的钼酸铁中 Fe^{3+} 的不可逆变化已为足以证明结构发生变化的 X 射线衍射分析数据所支持。

所得结果可说明如下:在钼酸铁晶体的界面上,于进行选择气化中,由于除去了晶格中氧的关系,发生了下列反应

$$Fe_2(MoO_4)_3 \Longrightarrow [Fe_2Mo_3O_{12-x}\square_x]^* + \frac{x}{2}O_2$$

生成阴离子空位□。

热活化空位的离子化将导致可以影响钼酸中铁离子电子状态的过剩的负电荷。在实验中观察到了整个钼酸盐晶体中光谱的变化,证明电子密度沿激发晶体 $[Fe_2MoO_{12-x}\square_x]^*$ 迅速搅动(在 $10^{-2}\sim10^{-8}$ s 内),铁由原来晶体中的 $3d^5$ 状态移动至了 $3d^{5+\triangle}$ 状态。后者乃是氧化态钼酸化物中铁 Fe^{3+} 和还原态中 Fe^{2+} 的中间状态。

在钼酸铁-钼酸钴的相界面上进行了 $Fe_2(MoO_4)_3$ 至 $FeMoO_4$ 的还原,这时,β-$FeMoO_4$ 和 β-$CoMoO_4$ 的结构比,可以促进 β-$FeMoO_4$ 相的形成;在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的钼酸相界面上,随着催化进程创立了空穴$\square_x$ 的超平衡浓度,后者可扩散至表面并作为气相吸附氧的解离中心和形成 晶格氧 $O_L(O^=)$。显然,氧的吸附是在 β-$FeMoO_4$ 相上进行的,非平衡极化结构$[FeMo_3O_{12-x}O_x]^*$ 乃是将需要量的 O_L 送至丙烯醛活性中心的“输送通道”。后者根据文献[72]中对模型的假定系位于相界面上。在深度氧化的范围内,$Fe_2(MoO_4)_3$ 进行着不可逆的相变,这很容易增大 β-$FeMoO_4$ 的量,而后者又不能完全重新氧化。C_3H_6 的深度氧化,基本上并不依赖于 O_L,而是依靠表面的氧,这可能就是和分子氧反应生成 CO 和 CO_2 的一个通道。

根据所得数据,可以对部分氧化催化剂:Bi-Fe-Mo-Co-O 中各种相的作用做出如下结论。

β-$FeMoO_4$ 相是吸附氧所必需的:

$$O_2 + 4Fe^{2+} \longrightarrow 2O^{2-} + 4Fe^{3+}$$

常常成还原相的 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的缺陷结构是氧离子的输送体,氧离子 O^{2-} 扩散至 $Fe_2(MoO_4)_3$ 和 $Bi_2(MoO_4)_3$ 相界面上时,即发生丙烯的吸附和活化,并接着反应生成丙烯醛和氧

$$C_3H_6 \xrightarrow{Bi_2(MoO_4)_3} C_3H_5 + H(OH_{surf})$$

$$C_3H_5 + O_2^{2-} \longrightarrow C_3H_4O + OH^- + e^-$$

在相界面上再进行氧原子和电子的交换,$CoMoO_4$ 相在催化条件下可以起到稳定在结晶学上与之相干的非平衡相 β-$FeMoO_4$ 的作用。

氧和丙烯与催化剂相互作用的活性中心,位于相 $FeMoO_4/Fe_2(MoO_4)_3$ 和 $Fe_2MoO_4/Bi_2(MoO_4)_3$ 相的界面附近。在这些中心上,中间活性化合物的浓度可以达到很高,远远超过在催化剂的单相上的,这就可以大大提高催化剂的活性。含

多个相的催化剂的活性，在选择性实际相同的情况下，可以比单个钼酸铋相的高两个数量级。在操作中的催化剂中，相的相对布置如图 8－24 所示。

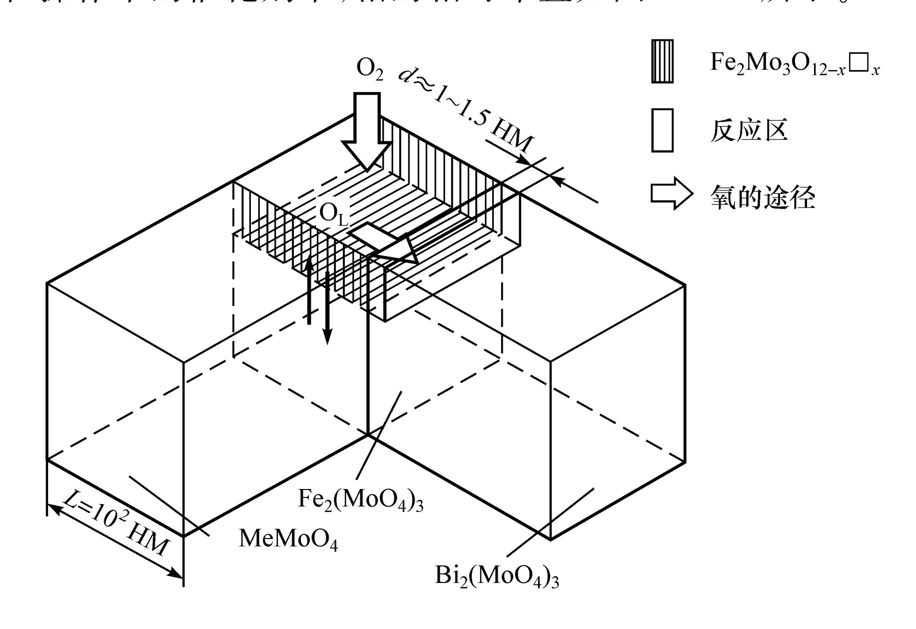


图 8－24　在工作中的丙烯氧化成丙烯醛的 Co-Bi-Mo-Fe-O 催化剂中，相的相对分布
虚线代表缺陷相 $Fe_2Mo_3O_{12-x}\square_x$（其中□表示阴离子副晶格中的氧空位）；白色箭头表示氧通过催化剂的途径；黑色箭头代表电子交换

因此，复杂氧化物催化剂的活性和选择性的提高，可以通过烃类活化、氧的吸附以及在不同相间的扩散都按不同步骤进行，以及在催化剂中建立起了缺陷的非平衡浓度和晶格氧浓度的梯度来说明。为了预防非期望的深度氧化，就必须使活化了的有机分子附近没有活化形式的氧 O_2^{2-} 和 O^-。

为了在钼酸催化剂上研究深度氧化，可用 Weisz 的方法[73]比较混合催化剂和各个组分的活性。在 $CoMoO_4+MoO_3$ 或 $CoMoO_4+Bi_2(MoO_4)_3$ 混合物上，和两个组分的和相比，丙烯氧化时观察到了超附加的丙烯转化率。这时，丙烯醛和 CO_2 的收率实际上是加和的，但是对 CO 的收率则增加得很多(大于 10 倍)，这可以这样解释，在一个或两个相上生成了中间化合物，后者在离开体相时，即吸附在另一个相上并转化成了 CO。

为了说明各个组分的作用，还进行了催化剂在反应器中分两层安装的实验。按照反应混合物(空气中含 5％C_3H_6)进程，先装 $CoMoO_4$，而后装 $Bi_2(MoO_4)_3$，在这样的顺序下，没有发现丙烯转化率和产物收率有超加和的增大，而在相反的顺序时，CO 的收率超过了 10 倍，这就说明在钼酸铋上生成的活性中间化合物 X，在 $CoMoO_4$ 上转化了。

$$C_3H_6+O_2\xrightarrow{Bi_2(MoO_4)_3}X\xrightarrow{CoMoO_4}CO+H_2O$$

借助于 Mossbauer 谱研究的进一步实验，为 Bi-Co-Fe-O 催化剂中多组分的作用提供了更多的信息[72,73]，发现当 $CoMoO_4$ 为另一个相覆盖时，就可以用来预先消除非期望的深度氧化反应。

在某些选择氧化的工作中,支持了在稳定条件下催化剂是单相的观点。例如,在 Slight 的论文中指出[74],修饰过的氧化物催化剂的选择性和氧化物晶格中形成的空位有关,Triffiro 等注意到高选择性的含碲催化剂是单相的,生成的相有 TeMoO、$CoTeMoO_4$、$MnTeMnO_4$ 和 $ZnTeMnO_4$ [75]。还有在四氢呋喃氧化至 γ-丁内酯时发现过稳定的 V_2O_4 相[76]。

有相当多的利用 X 射线衍射分析氧化物催化剂的工作指出过催化剂是多相的。如果甚至一开始催化剂就是单相的,那么,在催化进行中也会渐渐变成多相的(由于浓度梯度而分层)。例如,和以前文献[75]获得的结果相反,在文献[77]中指出,丙烯氨氧化的 Te-Mo-O 催化剂在反应过程中转化成了 TeO_2、$TeMo_5O_{16}$、MoO_2、Mo_6O_{12} 等相的混合物,增大了相的数目。同时还在丙烯氨氧化的 Ni-Co-Fe-Bi-Mo-O催化剂中观察到[78],在原来的催化剂中含有 β-$CoMoO_4$、Ni-MoO_4、Bi_2O_3、Bi_2O_5、MoO_3 等相,即这种催化剂具有和上面已经观察过的丙烯氧化的催化剂十分类似的相组成(图 8-24),在反应进行中又出现了 $FeMoO_4$ 新相,根据 XPS 测定,表面上的 Mo、Bi 和 Fe 的含量都有增加,而 Co 和 Ni 的则减少。

由甲醇部分氧化制甲醛的 Fe-Mo-O 催化剂,除了 $Fe_2(MoO_4)_3$ 相之外,还应该包括过剩的 MoO_3 相,这些相在载体 α-Al_2O_3 上的稳定性有利于催化剂达到稳定的活性[79]。用 Mossbauer 谱法研究指出[80],在 Mo/Fe=2∶4 的 Fe-Mo-O 催化剂中,生成的 α-$FeMoO_4$ 是亚稳态的相,其中成高自稳的 Fe^{3+} 处于畸变的八面体中。

有许多工作报道过有关含 V_2O_5 的选择性催化剂的多相性。在文献[81]中提到的对上述文献[76]的反驳性文章中指出过,根据 X 射线衍射相分析数据,四氢呋喃氧化为 γ-丁内酯的氧化钒催化剂是由 V_2O_5 和 V_2O_4 两个相组成。

芳烃氧化的选择性催化剂也是由 V_2O_5 添加金红石 TiO_2 组成的。在这个体系中,由于 VO_2 和 TiO_2 相在晶体学上相适应的关系[82],所以,V_2O_5 很容易从地貌学上还原成 VO_2,然而在高度氧化的氧化物 V_2O_5 中,可以找到结晶学上的方向和载体晶格的相应方向上有相似性。V_2O_5 的(010)晶面和金红石的(001)、(100)以及(011)晶面是相干的,在 V_2O_5 还原时会同时生成和 V_2O_5 相干的V_6O_{11}相[83]。

还在 γ-甲基吡啶氧化成烟酰腈的反应中研究过类似的催化剂[84]。在 Boreskov 等的工作中[85],在邻二甲苯氧化的条件下,发现在 TiO_2 中生成 V^{4+} 的固溶体,然而,当该固溶体的含量很高时(90%)催化剂并不活性,在文献[86]中做出了这样的结论:活性中心就是在 V_2O_5 和 V_6O_{13} 相界面上的原子。

一般认为,由丁烯选择氧化成顺丁烯二酸酐的钒磷催化剂是单相的,然而在文献[83,87]中发现了在该催化剂中,除了$(VO)_2P_2O_7$ 相之外,还有微区相 $VOPO_4$。这时,显然活性中心是分布在相界面上的。根据文献[83]的意见,晶格的相干性会导致生成孪晶,如果从氧化相开始,那么,还原相 B 的微晶就会在相 A 中形成;相反,如果从还原相 B 开始,那么,相 A 的微晶就会在 B 相中形成。滞后现象取决于

已在本节三中讨论过的生成晶核的不同能量。根据相干界面两侧，活性层处于激发状态，在力学弛豫的情况下，过剩的能量，如在结晶学上发生移动时，就会直接地消耗在催化反应之中。

苯和甲苯在 V_2O_5-MoO_3 上稳定氧化时也形成双相体系：相 $V_9Mo_6O_4$ 和富集 Mo 的 V_2O_5 相，文献[88]的作者注意到与文献[85]相反，在这些条件下催化剂并未达到热力学平衡状态，在烃类氧化的条件下，富集相 Sb_2O_4 是在催化剂 $Sn_{1-x}Sb_xO_2$ 和 $V_{1-y}Sb_yO_4$ 中发现的[89]。

上面已经谈到过关于固溶体 $Co_xMg_{1-x}O$ 于出现氧浓度梯度时会发生成层的问题。借助于磁性测定，曾经指出过在催化氧化的条件下，在 $Co_xMg_{1-x}O$ 和 $Ni_xMg_{1-x}O$ 上，钴离子和镍离子会形成簇，而不是按统计规律分布于 MgO 母体中[90]，在催化条件下，固溶体 $Co_xMg_{1-x}O$ 和 $NiMg_{1-x}O$ 的还原和成层将导致生成 NiO 和 CoO（或 Co_3O_4）的微粒，后者只能在 900 K 以上温度时转变为固溶体。

浏览一下根据选择催化氧化数据的总括结果，Courtinie 得出了有关氧化–还原催化中多相性的原则性意见的结论[83]：在氧化和还原相的贴紧平面上的原子和晶格体相中的正常原子相比，处于激发状态；同时，和氧化物还原时一样，在这样的界面上的涨力将被力学弛豫的抵消（如结晶学上的移动）。在稳定的催化状态下，部分能量将由反应物传输，在再氧化时转化成基本的能量状态。负载的氧化物体系由直接生成的相干界面也能同样起作用，尽管作用的部分不大。

很容易相信，在文献[83]中发展的观点，非常接近于上述工作的结果。

因此，在许多情况中（虽然并不总是），在混合氧化物上的催化氧化的条件下，总是含有两个或多个相的体系，在文献[80]的评论文章中，发表了更加确切的意见，即固溶体在催化中并不起重要作用，多组分催化剂总是多个相的。

一个可能说明多个相体系更加活性的原因是，多个相体系中每个相的电子和离子传导性也同样有所增加，正如在文献[91]中指出的那样，甚至即使是绝缘体的单一相，也能观察到传导性的上升。例如，AgI 的传导性在添加少量 Al_2O_3 时就会有所增加，这就是由于借助于相界面在体系中的引入增大了缺陷数目的关系。

正如已经指出的，在稳定的多个相体系中，于稳定的催化条件下会产生中间物质的浓度梯度，由于这样的梯度就可以成功地移动中间步骤的不利平衡，在氧化物中，还可以观察到沿晶格扩散的可以看作中间物质的氧离子。

有人曾试图将氧化还原反应通过膜反应的空间分离步骤来实现，在膜一侧的氧化物上通入还原剂，而在另一侧通入氧。例如，丙烯在 Bi_2O_3-La_2O_3 催化剂上的氧化脱氢二聚反应合成联丙烯（C_3H_5—C_3H_5），就是通过利用将 C_3H_6 和 O_2 分离的圆片实现的[92]。根据联丙烯收率估算的选择性，于 873 K 时达到了 76%，而没有分离的选择性要低得多，只有 38%。

3. 氢参与反应的催化剂

金属膜催化剂可以用于氢参与的过程，在文献[93，94]中已经指出，利用膜状

的钯合金催化剂,可以在丁烷脱氢制丁二烯的反应中通过膜一侧除去氢的办法提高催化剂的选择性。此外,扩散出的氢的氧化也能提高丁二烯的效率。

显然,表面扩散对多相催化剂的活性和选择性的作用远比迄今想像的要大得多。氢在 Pt/WO_3 上吸附时,第一次发现的氢的溢流作用[95],保证了氢原子从金属向氧化物的转移,没有金属时,氢在氧化物上是不能吸附的。氢的溢流现象在氢参与的反应中应该起很大作用。这是由于除去氢原子 H 之后使平衡移动的结果。O_{no} 发现,分子 O_2 和 CO 也有相同的现象。文献[96]还发现,分子 NCO 可从 Pt 或 Rh 金属表面扩散至 γ-Al_2O_3 上,以及相反,这样的分子乃是 NO+ CO 选择转化成 N_2 + CO_2 的中间物质。

Fischer-Tropsch(F-T)合成显然是按氧化-还原机理进行的,同样也可用通过生成可空间分离的活性中心和在不同相上或相界面上按不同步骤进行来解释。

例如,在文献[97]中,根据 CO+ H_2 在 Fe/SiO_2 催化剂上的催化反应曾经指出,反应之后的催化剂,由 Fe_3O_4、Fe_3C 和金属 Fe 等几个相所组成。并且利用 Mossbauer 能谱方法验证了下列假设[98],即,在 F-T 合成中,Fe/Al_2O_3 催化剂的活性和生成碳化物有关。指出反应在还原型催化剂上的速率,在第一个小时工作中达到了最大,以后才下降。这时观察到有 η-$Fe_{2.5}C$ 和 $Fe_{2.2}C$ 混合的碳化物生成,然而,通过应答方法指出,合成的中间物质并非这些碳化物,而是另一些含有碳的表面化合物。在铁还原达 74%时,则由含 26% Fe^{2+} 的 Fe^0 所组成。

根据 Rozovskii 的意见[99],由 H_2 和 CO 合成烃和醇时,表面的碳化物化乃是一个共轭反应。如果催化剂的相变以及催化反应有着共同的步骤,那么,催化反应将使相变速率改变,铁催化剂的活性中心 Fe_{act} 是碳化铁表面的点缺陷,合成反应可表示成

$$Fe_{act} + H_2 \Longrightarrow Fe(H_2) \xrightarrow{CO} FeCOH_2 \longrightarrow FeC + H_2O$$
$$FeCOH_2 \downarrow \quad FeCOH \longrightarrow \text{合成产物}$$

自然可以假设,在铁催化剂上的催化作用,提高活性的部位应该在碳化物和金属的相界面上,这里,碳化铁中点缺陷的浓度显然应该特别高。

由文献[100,101]可见,在金属催化剂上合成的条件下,可以形成数种稳定的、具有不同反应性的碳化物相。

有人研究了特殊合成的碳化物 Co_3C 和 Co_4C 的催化性质,指出碳化物的活性远不及负载的钴催化剂的活性[102],后者的活性要高 1~2 个数量级,而选择性则移向生成重烃方面。碳化物 Co_4C 的催化活性很稳定,于 468 K 工作 10h 之后实际上并无改变,然而相组成却有明显变化;根据 X 射线衍射分析数据,许多碳化物的线消失了,这是由于碳化物转化成了别的相的关系。这里很可能和氧化的氧化物催化剂一样,反应是在相界面上进行,在催化条件下它可能移动了,尽管活性中心

数实际上并未改变。

金属的氧化度对CO加氢的活性和选择性的影响已在许多工作中作过讨论，已知在洁净的金属Rh、Ru和Fe上只能生成甲烷[103]，预氧化能提高甲烷化速率，并出现高级烃。根据文献[104]的数据，在F-T合成中，稳定催化剂 Fe_2O_3/SiO_2 的活性要比熔融、还原铁催化剂的高300倍(以每克铁计算)。这种催化剂在形成碳化物时也不失活，因此，假设合成步骤有如下的连续性[105]。

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$

$$2F_3O_4 + CO \longrightarrow 2Fe_2O_3 + C_{活化}$$

$$C_{活化} + 2H_2 \longrightarrow 烃类$$

对Fe和负载在超高硅上的Fe-Mn催化剂所作Mossbauer研究指出[104]，在合成过程中就观察到η-碳化铁和氧化物 Fe_3O_4 相的生成。在Fe-Mn催化剂上，氧化物相的含量高于无Mn的铁催化剂上的，而且，由CO和 H_2 合成的低级烃的选择性要比在铁催化剂上的高得多。

Sachtler描述了多种情况[106]：MnO和其他氧化物(ZrO_2、TiO_2、La_2O_3)能改变CO加氢的选择性，生成甲醇、乙醇和其他含氧化合物。一种可能的解释是氧化物相的影响可以使CO在含Mn和Fe的相界面上吸附。

```
     C══O
    ╱    ╲
Mn──O──Fe
```

这样弯曲的分子构型，很容易转化成增长的链。

另一个解释是以双中心模型为根据：在金属相上不仅生成 CH_4，而且还有碳链的增长，而链的断裂则需在氧化物相上进行。因此，在含大量氧化物时，合成产物的分布移向低分子烃方面。

在文献[63]中，对发生在多组分催化剂中不同组分上的复杂转化的连续性作了详细的动力学分析，指出反应物可以和催化剂的一个组分建立起准平衡，但并不能和所有的组分建立起平衡，在这样的体系中，于一般情况下，对单一步骤的速率常数和平衡常数的比 $K = k_1/k_{-1}$ 常常是无法满足的。

参 考 文 献

[1] Krylov O V. Mechanism of Catal. Part I The nature of catalytic action. Novycibirskii: Nauk, 1984, 51～52 (in Russian)

[2] Zeldovitch Ja B. Acta Physicochim USSR, 1938, 8: 527～534

[3] Kiselev V F, Krylov O V. Electronic Phenomena in Adsorption and Catal On Semiconductors and Dielectrics. Moscow: Nauk, 1979, 234(in Russian)

[4] Volkenstein F F. Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors. Moscow: Fismat-Izdat, 1960, 187 (in Russian)

[5] Vineckii V A, Chol'dar G A. Static Interaction of Electrons and Defects in Semiconductors. Kief: Naukova Dumka, 1969 (in Russian)

[6] Kiselev V F, Kozlov S N, Levshin N L. Dokl AN USSR, 1981, 256(2): 411～414(in Russian)

[7] Kiselev V F, Kozlov S N, Levshin N L. Phys Status Solidi, 1981, Bd N1:93～97

[8] Golovanova G F, Kiselev V F, Sulaev E L et al. Kinet Katal, 1983, 24(5): 1177～1182(in Russian)

[9] Rufov Ju N, Kadushin A A, Roginskii S Z. Dokl AN USSR, 1966, 171(4): 905～908 (in Russian)

[10] Vladimirrova V I, Ir'ichev A N, Rufov Ju N et al. Dokl AN USSR, 1975, 225(4): 1343～1347 (in Russian)

[11] Yl'cchev A N, Rufov Ju N. Kinet Katal, 1979, 20(2): 437～443 (in Russian)

[12] Sakun V P, Rufov Ju N, Aleksandolov I V et al. Kinet Katal, 1979, 20(2): 441～445 (in Russian)

[13] Problems in Kinetics and Catalysis. Moscow: Nayk, 1978, Vol. 17, 69; 102;115 (in Russian)

[14] Roginskii S Z, Rufov Ju N. Kinet Katal, 1970, 11(2):383～389 (in Russian)

[15] Eremenko A M. Zhr Fiz Khim, 1981, 71(3): 541～547 (in Russian)

[16] Rozentuller B V, Spiridanov K N, Krylov O V. Kinet Katal, 1981, 22(3):797～798; Dokl AN USSR, 1981, 259(4): 893～899 (in Russian)

[17] Makarova M A, Rozentuller B V, Krylov O V. Kinet Katal, 1987, 28(5):1143～1148; (6): 1395～1401(in Russian)

[18] Krylov O V. Kinet Katal, 1987, 28(1): 61～73 (in Russian)

[19] Hodnett B K, Delmon B. Appl Cat, 1985, 15(1): 141～164

[20] Najbar B. Abstracts 10th Intern Symp Reactivity of Solids. Dijon, 1984, 70～72

[21] Cuningham S L, Ho W, Weinberg W H et al. Appl Surf Sci, 1978, 1(1): 33～48

[22] Hauffe K. Reactionen in and on Festen Stoffen. 2nd Edn. Berlin: Springer-Verlag, 1966

[23] Jacobi K, Zwieker G, Guimsnn A. Surf Sci, 1984, 141(1): 109～120

[24] Stone F S. Anales Real Soc Espan Fis Chim, 1965, B61(1): 109～118

[25] Smart J R St C. Surf Sci, 1982, 122(3): L1643～L1648; Henrich V E, Kurtz R L. Phys Rev, 1981, B25(12): 6280

[26] Henrich V E, Kurtz R L, Suleghi H R. J Vac Sci Technol, 1983, A1(2): 1074～1977

[27] Shukin E D. Mechanism: PartII. Methods for Studying Catalytic Reactions. Novosibirisk: Nauk, 1984, 142～153 (in Russian)

[28] Proc Of USSR Congron Mechanism of Heterog Catalytic Reactions. Moscow: 9～13 IX. 1974, Preprint. No.89 (in Russian)

[29] Boreskov G K. Catalysis: Problems of Theory and Practice. Novosibiresk: Nauk CO AN USSR, 1987 (in Russian)

[30] Forzatiti B et al. J Catal, 1982, 70(1): 188～202

[31] Bobyshev A A. Surface Structure and Reactivity of Mechanical Activated Ge, Pb, and Mg Oxides Master's. Moscow: Dissertation of Chem Sci, 1983, Institute of Chemcal Physics AN USSR (in Russian)

[32] Wagner C, Hauffe K. Z Elektrochem, 1938, 44(2): 172～188

[33] Boreskov G K. Zhr Fiz Khim, 1940, 14(9～10): 1337～1346 (in Russian)

[34] Bruns B P. ibid, 1947, 21(9): 1011～1018

[35] Sobyanin V A. React Catal Lett, 1984, 25(1～2): 153～158

[36] Wagner C. Ber Bunsenges Phys Chem, 1970, 74(4): 401～412

[37] Stotz S. ibid, 1966, 70(1): 37～50

[38] Rieckert L. ibid, 1981, 95(4): 297～312

[39] Berman A D, Krylov O V. Theoretical Problems of Catalytic Reaction Kinetics. Kiperman S Aed.

Chernogorovka: Izdat AN USSR, 1984, 48～54 (in Russian)
[40] Somorjai G A, Van Hove M A. Absorbed Monolayer on Solid Surface. Ser Structure and Bonding. Berlin-Heidenberg: Springer, 1979, 146
[41] Ertl G,Kuppers J.Low Energy Electron and Surface Chemistry.Weinheim: VCH Verlag, 1985, 374
[42] Conrad H, Ertl G, Kuppers J. Surf Sci, 1978, 76(1～2): 323～342
[43] Ritter F et al. ibid, 1987, 181(1～2): 403～411
[44] Berman A D, Krylov O V. Dokl AN USSR, 1976, 227(1): 122～125 (in Russian)
[45] Del man B. Kinetics of Heterog. Reactions. Moscow: Mir, 1972,546 (in Russian)
[46] Heicklen J, Luria M. Int J Chem Kinet, 1975 (1): 567～641
[47] Homer J B, Prothero A. J Chem Soc Farad Trans,1973, 69: Pt.I (3): 673
[48] Zhdanov V P. Kinet Katal, 1986, 27(4): 1018～1019 (in Russian)
[49] Berman A D, Krylov O V. ibid, 1019～1020
[50] Lowe A T, Eyring H. J Solid State Chem, 1975, 14(1): 383～390
[51] Porter S K. J Chem Soc Farad Trans, 1983,79 Pt.I(9): 2043～2053
[52] Ivanova A N, Furman G A. Khim Fiz, 1984, 3(1): 93～98 (in Russian)
[53] Martin M, Schmalzried H. Ber Bunsenges Phys Chem, 1985, 89(1):124
[54] Vedula Ju S et al. Preprint: Reports of USSR Conference on Diagnostics of Surfaces. Kaunas,1986, Chernogolovka Izdat AN USSR (in Russian)
[55] Ustannov Ju K. Phase Transition. Riga Izdat, 1983, 3～49 (in Russian)
[56] Grunze M, Kreuzer H J. Kineticsof Interface Reaction. Berlin:Springer, 1987, 300
[57] Krylov O V. Problems of Kinetics of Elementary Chemical Reactions. Moscow: Nauk, 1973,115～130 (in Russian)
[58] Selwood P W. Magnetochemistry. Interscience Pub Co, 1956
[59] Delmon B,Roman A. Trans Farad Soc, 1971, 67(4): 971～981
[60] Rozentuller B V,Spiridonov K N,Krylov O V. Kinet Katal, 1981, 22(3):797～797 (in Russian)
[61] Il'chenko N I,Juza V A,Roiter V A. Dokl AN USSR, 1967, 172(1):133～136 (in Russian)
[62] Bychkov V Ju,Sinev M Ju et al. Kinet Katal, 1987,28(3): 665～670(in Russian)
[63] Spenser M S. J Catal, 1981, 67(2): 259～271
[64] Weisz P B. Adv Catal, 1962, 13:137～192
[65] Roginski S Z et al. Kinet Katal,1962,3(3):520～536 (in Russian)
[66] Roginskii S Z et al. Basis of Application of Chromatography in Catal, Moscow: Nauk, 1972,370 (in Russian)
[67] Ponec V. Faraday Disc, 1981,72:93～198
[68] Schmalzried H. Reactivity of Solids, 1986,1(2):117～137
[69] Lagun W,Schmelzried H. Oxid Mater, 1981, 15(2): 379～393
[70] Krylov O V, Vestnik A N. USSR, 1983,(1):26～32 (in Russian)
[71] Krylov O V, Makcimov Yu V, Margolis L Yu. J Catal, 1985,95(1):289
[72] Makcimov Yu V et al. Kinet Katal, 1984, 25(4): 948～961 (in Russian)
[73] Isaev O V,Ydalova O V,Krylov O V. Kinet Katal,1984,25(4):1016 (in Russian)
[74] Sleight A W. Science,1980,208(11): 895～898
[75] Forzatti P,Trifiro F,Villa P L. J Catal, 1978, 55(1):52～67
[76] Scoan J L. ibid, 1980, 63(1): 18～28
[77] Bart J C J,Giordano N,Forzatti P. Am Chem Soc Symp Ser, Washington: 1985,279:18～21

[78] Prasada Rao T S K, Menon P G. J Catal, 1978,51(1):52～70

[79] Cotton M, Riekert L, Weyland F. Preparation of Catalysts Proc 3rd Intern Symp Of Scientific Basis of the Preparation on Hetergeh Catalysts. Elsivier, 1982, Preprint. E2.1

[80] Cullis C F, Hucknall D J. Catalysis. Kemball ed. London: Roy Soc Chem, 1982, 5:273

[81] Srivastova R D, Stiles A B, Jones G A. J Catal, 1982, 77(1):192～207

[82] Vejux A, Courtine P J. Solid State Chem, 1978, 23(1):93～97

[83] Courtine P. Am Chem Soc Symp Ser, 1985, 279:3763

[84] Anderson A, Lundin S T. J Catal, 1980, 65(1):3～18

[85] Yabrov A A, Ismailov E G, Boreskov G K et al. React Kinet Catal Lett, 1975, 3(3):237～242

[86] Cole D J, Cullis C F, Hucknell D J. J Chem Soc Farad Trans, 1976, 71(10):2185～2202

[87] Bordes E, Courtine P. J Catal, 1984, 88(1):232～242

[88] Ioffe I I, Ezhkova E I, Ljuborskii G M. Kinet Katal, 1962, 3(1):184～190(in Russian)

[89] Berry F J, Brett M E. J Catal, 1984, 88(1): 243～253

[90] Krylov O V, Kisilev V F. Adsorption and Catalysis on Transition Metalls and Their Oxides. Moscow: Khimija, 1981, 296 (in Russian)

[91] Wagner J B. Transport in Non-Stoichiometric Compounds. Sim kovich G, Stubican V S eds. NATO ASI Ser B; New York: Plenum Press, 1985, (2):3

[92] Dicosino P, Burrington J D, Grasselli P. J Catal, 1986, 102(1):1～18

[93] Grijaznov V M, Ermilova M M, Orechova N V et al. Proc Of 5th Intern Symp On Heterg Catalysis (Varna 1983) Sofia Isd BAN, 1983, 1:225 (in Russian)

[94] Gryaznov V M, Slinko M G. Faraday Disc, 1981, 72:35

[95] Neikam W C, Vannice M A. J Catal, 1971, 20(2):210～213

[96] Matyshak V M, Slinko M M, Kadushin A A. Kinet Katal, 1985, 26(5):1123～1128 (in Russian)

[97] Wang C J, Eckerdt J C. J Catal, 1983, 80(1):172～190

[98] Bianchi D et al. J Catal, 1983, 82(2):442～458

[99] Razovskii A Ju. Kinet Katal, 1980, 21(1):97～107(in Russian)

[100] Winslow P, Bell A T. J Catal, 1984, 86(1):95～103

[101] Tal L M et al. ibid, 1984, 87(1):36～39

[102] Krylov O V. Izv Khim BAN, 1984, 17(1): 71～90(in Russian)

[103] Bonzel H P, Krobs H J. Surf Sci, 1982, 117(1～2):639～662

[104] Makcimov Ju V et al. Chemical Synthesis on the Basis of C-1 Molecule. Thesis Papers of all Soviet Union Conference. Moscow: Nauk, 1984, 19

[105] Blanchard F. J Mol Catal, 1982, 17(1):117～138

[106] Sachtler W M A. Proc 8th Intern Congr On Catalysis(West Berlin, July 1984) Weiheim: Dechema, 1984, Vol. I. 151～173

第九章　催化中的振荡反应

20世纪40年代后期,从Prigogine[1]开始的非平衡态热力学的工作获得发展以来,已有一些涉及远离平衡的反应体系中振荡现象的报道。不过起始时的研究,主要集中于Belouzov-Zhabotinskin(B-Z)均相反应体系[3]。但是自从20世纪60年代后期,在多相催化中也发现了振荡反应之后[4],在这个领域内,历年都有不少篇研究文章发表。

研究振荡的催化反应有四个主要理由:

(1)许多表面反应是振荡的;可能所有在一定条件下于过渡金属上发生的双分子氧化反应都存在振荡。

(2)虽然已研究了30多年,但依然令人感到兴趣和难予理解,而且还没有建成统一的机理。尽管如此,从这些研究确获得了许多见识,而且通过分析不稳定的定态,还显示出在单独研究定态时发现的影响催化剂性能的诸多因素的信息。

(3)在化学工厂中,反应器的振荡有潜在的危险。为了避免这种现象,研究有利于发生振荡的有关条件非常重要;和稳态分析一起,振荡反应的实验表征是了解稳定反应器操作的一种很有价值的工具。

(4)最后,虽然振荡反应有潜在危险,但在某些情况下,在不稳定系统中操作的反应器,却有可能反而是有利的[37,193]。在不稳定反应器中操作的第一个希望已在供料循环时改善某一反应的转化率和选择性中实现。例如,已对Thiele模数较大的体系,对催化剂效率因子可因压力小小变化而影响做过理论上的预测[194]以及对可用非线性Eley-Rideal表示式描述的体系,做过压力振荡可以提高转化率达30%的预测[195]。文献中已有不少非稳定操作有利于催化剂性能的报道[13],实验室操作中也不乏这方面的结果[13]。但是应该指出的是,这里描述的不稳定性,都是通过外界的参数而引起的。多相催化中的振荡状态则是一种固有的内在的不稳定性,因为这种自发的振荡现象常常会产生Hopf-分叉,这里稳态也就完全不存在了。

有一个这样的例子[196],也是涉及工艺上重要的催化器的。由于汽油中杂质的关系,燃烧后排放废气中的SO_2都转化成了SO_3。作者发现,如果CO/SO_2的氧化能在振荡条件下发生,那么,在蜂窝状载体上的Pt+Rh催化剂就可以大大降低SO_3的形成。所以这里也不存在可资比较的稳定态。文献中也有一些表明自动振荡状态较之稳定态更为有利的例子,如CO在Pt[197]和在Pd[198]上的氧化;甲胺在Pt[38]上的放热分解等。由于以上的理由,即振荡反应普遍存在但缺乏机理,它一方面具有潜在危险,另一方面却又具有可能提高催化体系的功能,使振荡现

象,已成为目前催化研究中的一个重要部分,本章将着重介绍表面振荡反应。

第一节 基本原理

化学振荡反应也属于物理和化学体系中随时间和(或)空间出现与有序有关的研究领域。在这样的体系中,观察到的速率振荡、空间-瞬时花样…… 自发产生的有序结构,Prigogine 称为耗散结构。形成空间和(或)时间的有序结构,初看起来,违背了瞬时过程和熵增加结合的热力学第二定律。然而,这只是表面的,因为这一解释只适用于孤立体系,而耗散结构则出现在开放体系之中。这里,流量恒定的能量和(或)物质使体系处于远离热力学平衡状态,只要体系通过和外界环境不断交换物质和能量,以及通过内部的不可逆过程(能量耗散过程),保证熵增加速率最大时,就能形成和维持这种结构。但是,这样的结构,一般地说,还不能从经典热力学的考虑预见,需要引用目前理论上还不十分成熟的非线性非平衡态热力学来处理,而且为了描述实际体系和实际过程,还必须同时采用控制远离热力学平衡条件的动力学方法[1]。

化学反应中的振荡现象很早就在一些多相反应中观察到了。早在 1828 年,G.Th. Fechner 在化学电池中发现了振荡电流[2];1832 年,Rosenhold 发现放在玻璃瓶内水中的黄磷会周期性地发光;1896 年,Liesegang 发现了著名的 Liesegang 环(空间振荡);1899 年,Ostwald 指出铁丝溶解在硝酸溶液中会产生类似神经兴奋的现象;1903 年,Bredig 和 Weinmayer 指出双氧水在金属汞表面上分解时有类似心脏跳动的现象等;1921 年,Bray 报道了 H_2O_2 在 I_2-HIO_3 催化剂作用下分解时呈现出明显的振荡特性,其后还有人发现过另外一些呈振荡现象的实验体系,可能由于认识上的原因,这些报道都没有引起科学家足够的重视。一直到 1958 年,前苏联化学家 Belouzob 和生物化学家 Zhabotinskii 发现了金属铈离子催化柠檬酸的溴酸氧化反应(B-Z 反应)之后,才对这一现象引起普遍的关注[3]。1970 年,这一现象又再一次地为 Wicke 领导的研究小组在 CO 催化氧化中发现[4],这以后,振荡表面反应迅速发展成为一个活跃的研究领域[4,5]。

在催化氧化中发现的速率振荡现象,对催化工作者为改进催化剂性能、提高催化反应收率和选择性,具有迷人的诱惑力,这是不言而喻的。这以后提出了许多理论模型来解释化学动力学不稳定性的由来。为了确认假定的机理,需要使用表面敏感的技术进行原位观察。不久就开发出了场电子(FEM)和场离子(FIM)显微镜,来研究振荡表面反应[6,7],使获得的图像具有近原子水平的分辨能力。为了相同的目的,开始了使用单晶表面的实验和对数学模型公式化赖以为依据的机理进行实验验证工作[8]。由于这样的发展,分成了两种主要的实验研究:在非等温高压条件($p>1$ mbar)下的多晶催化剂实验和等温低压条件($p>10^{-3}$ mbar)下的单晶实验。结合空间分辨技术的进展,空间-瞬时自组织的各个方面就成了占支配地位

的研究课题[9]。

在单晶表面上的反应中，观察到的动态花样有着迷人的不同[10]。如果和均相体系中形成的花样相比，那么可以引出两个重要的新特点，那就是各向异性扩散和通过气相进行可能的整体同步作用。

在由 Sheintuch 和 Schnitz 于 1977 年[11]以及 Slinko 和 Slinko 于 1978[12]年所作第一个有关振荡催化反应实验报告的总结之后，又有多篇关于振荡催化反应的综述发表[6,8~10]。文献[6]是专门总结高压下 CO 催化氧化反应的实验和理论的；Schüth 等更为广泛地总结了高压研究、理论调变以及单晶实验方面的工作[14]；最近，由 Slinko 和 Jaeger，给出的综述，也含有高压和单晶的实验[14]；最后，还有两个涉及混沌行为和空间-瞬时自组织等特殊方向的总结[15,16]。

现在，还不可能对振荡反应，特别是振荡表面反应的所有实验和理论进行全面的总结。这里仅从显示整个领域发展的主要线索出发，着重介绍引起催化反应[17]振荡的机理和缘由，更复杂的空间-瞬时自组织和混沌动态学[18]等将不在本书做详细介绍。

化学振荡正是由物理和化学体系中耗散结构组成的，还包括混沌、扰动在内的量大而广泛的称为非线性动态学领域的一个分支。“非线性动态学”这个名词已被用来描述所有基本方程成非线性的那些现象的一般源由。在这里感兴趣的化学体系中，相应的数学模型可用反应-扩散(RD)方程公式化的一般形式表示

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(\lambda, c) + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial X^2} \tag{9-1}$$

式中：c——不同化学物种浓度的向量；

λ——一组参数，如温度、压力等；

F_i——物种 i 的化学动力学包含在此项中；

D_i——扩散系数(扩散处理成常见的 Laplace 形式)。

这种情况常常可以通过空间均匀性的假定而简化，然后第二项就可以消去，同时，偏微分方程组(PDE'S)也就变成了常微分方程组(ODE'S)[参见本书第十章的式(10-42)]

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = F_i(\lambda, c) \tag{9-2}$$

假如右侧不能明确地依赖于时间，那么，这个体系就称为自主的。当然，非自主的行为也很容易产生。例如，通过周期性地调节其中一个参数。为了能用同一个系统方法进行分析上述方程可能的解，可以应用一个称为分叉理论的数学工具。这里，分叉指的是当一个参数改变时，体系的行为发生了定性的变化，如从稳定的定态向振荡行为转化，或者从单稳定态转向双稳定态[19]。

任何真实体系原则上需要多个变数才能对其做全面的描述。但是，由于要将时间和长度的尺度分开，所以只有有限的自由度才对体系的动态学真正重要[20]。

有时,甚至只要两个就满足了。这样一来,当体系通过短暂行为的周期之后,就只能成为稳定的定态,或者持续振荡。在两个变数的情况下,分叉类型只可能有很少的数目。在动态体系内发生振荡的分叉类型,最常见的称为 Hopf 分叉,如图 9－1 所示。在这个分叉类型中,当变动一个参数时,振荡是作为一种稳定的定态变成非稳定的定态而产生的。在一个称为相空间的表示中,表示体系动态行为的轨迹,已不再为表示定态解的固定点吸引时,取代的是绕该点成环的轨迹,这样,就产生一个稳定的极限环,也就是这时又有了持续的振荡。如果变数增大到 3,就可能发生复杂的动态行为,如混合型的振荡或确定的混沌[17~18]。这些自然不可能成二维的。在相空间表示中,这可以通过状态变数(例如,化学物种的浓度或者吸附质的覆盖度)相互作图而将时间变数消去的方法表示出来。这样,混合型振荡就被设想成在环状曲面上的移动,而确定的混沌则为在一个称为“奇异吸引子”的移动。

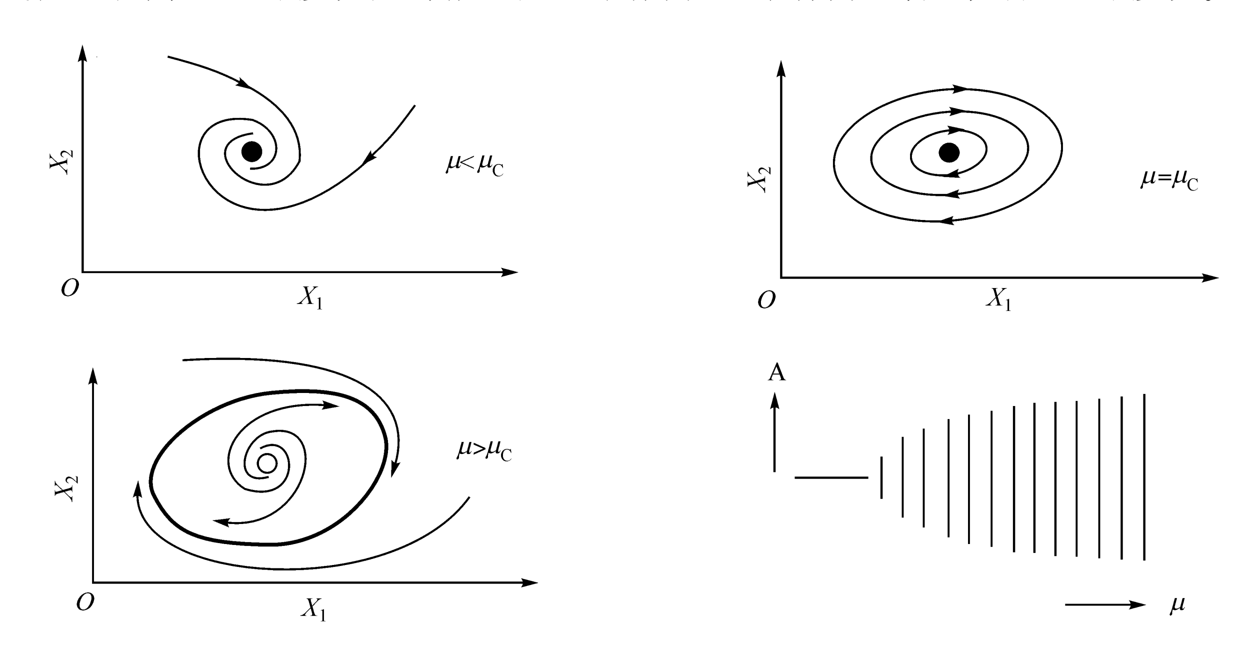


图 9－1　当分叉变数在分叉点处扫过临界值 μ_C 时,称为 Hopf 分叉中极限环的展开在 X_1X_2 相的相片,实心圆代表稳定的定态;空心圆表示非稳定的定态;稳定的极限环(“动力学振荡”)用粗线表示;Hopf 分叉过程中由实验观测到的行为示于底部,垂线在这里表示几个信号 A 的振荡振幅

为了明白起见,这里,借助一个对化学家和化学工程师们都熟悉的例子,即在连续搅拌槽式反应器(CSTR)中进行的均相化学反应来说明化学振荡反应的内涵。

任何化学反应可用一般的记号 $\sum_j \upsilon_i A_j = 0$ 表示(其中,A_j 表示一般的物种;υ 则为其化学计量系数;正值表示产物;负值则为反应物)。反应的行为受质量和能量平衡所控制,按式(9－2),可分别写成

$$r\frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + \tau r(\varepsilon, T) \tag{9-3}$$

$$r\frac{dT}{dt} = (T - T_0) + \tau J r(\varepsilon, T) \tag{9-4}$$

式中:ε——反应的进度;

τ——空间时间；

$r(\varepsilon, T)$——反应速率；

T_0——进口处温度；

$J(=\Delta H/C_p)$——反应的热焓和总热量(以单位体积表示)的比值。

式(9－3)和式(9－4)的解可用 ε对 T 作图所得平面(相平面)中的轨迹表示出来。在 $T\to\infty$时,后者既可达到一个简单的固定点(图 9－2),也可以达到一组固定点(图 9－3)。不管原来的组成和温度如何,这些点各自表示一个定态。图 9－2 中的体系将向一个简单的可以看作该体系吸引子的定态发展。要指出的是这种状态并不相当于达到了化学平衡,后一种情况是反应在间歇反应器中,即在封闭体系中操作时的吸引子。图 9－3 所示的体系表示为 A 点所吸引(转化率差的低温定态),不管起始条件是否落入虚线 EBD 曲线(称为分界线)左侧,从 EBD 右侧任何处开始都会导致取代 C 点(一个高温、高转化率的定态)。这里,A 点和 C 点都是稳定的定态,这意味着 T 和 ε 的很小涨落都会联系到稳定的消失。B 点表示一个第三个、但是不稳定的定态,尽管初看起来,它有可能沿虚线到达,但是实际上并不可能发生。因为最小的、不可避免的微扰,都会使这个体系随另一个使它从 B 点附近离开的轨迹,绝对地不是导向 A 点就是导向 C 点。

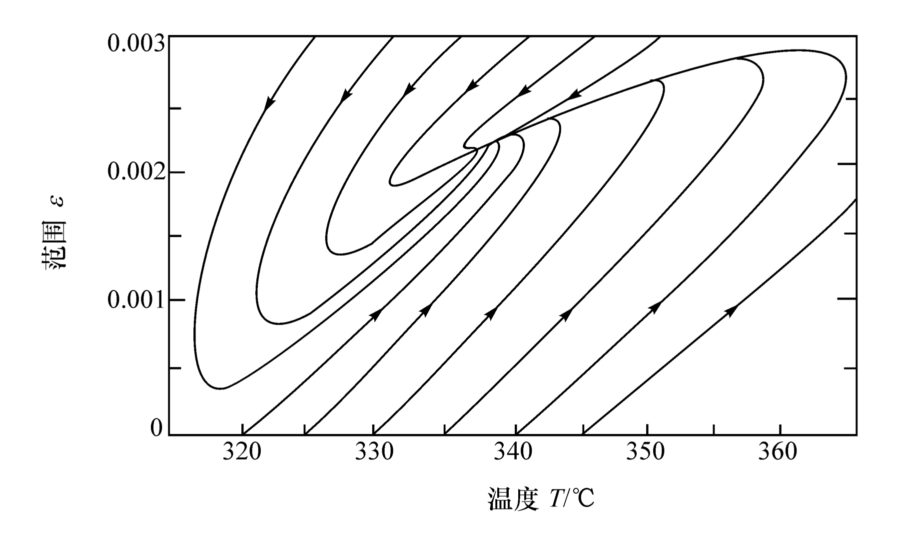


图 9－2　简单定态的相图[21]

一个直观的使定态稳定的途径很容易从一个不可逆的一级反应 A ⟶B 推导出来。当定态的条件已经达到,两个方程式(9－3)和式(9－4)中的第一项都变成了零,然后从式(9－3)就可以给出 c_A 的表达式

$$c_A = c_{A0}/[1+\tau k(T)] \tag{9-5}$$

后者引入式(9－4)中后,给出

$$(T+T_0)+k(T-T_{C0}) = J\tau k(T)/[1+\tau k(T)] \tag{9-6}$$

式中：T_{C0}——外部冷剂流的入口温度；

k——常数,取决于冷却体系构成特性。

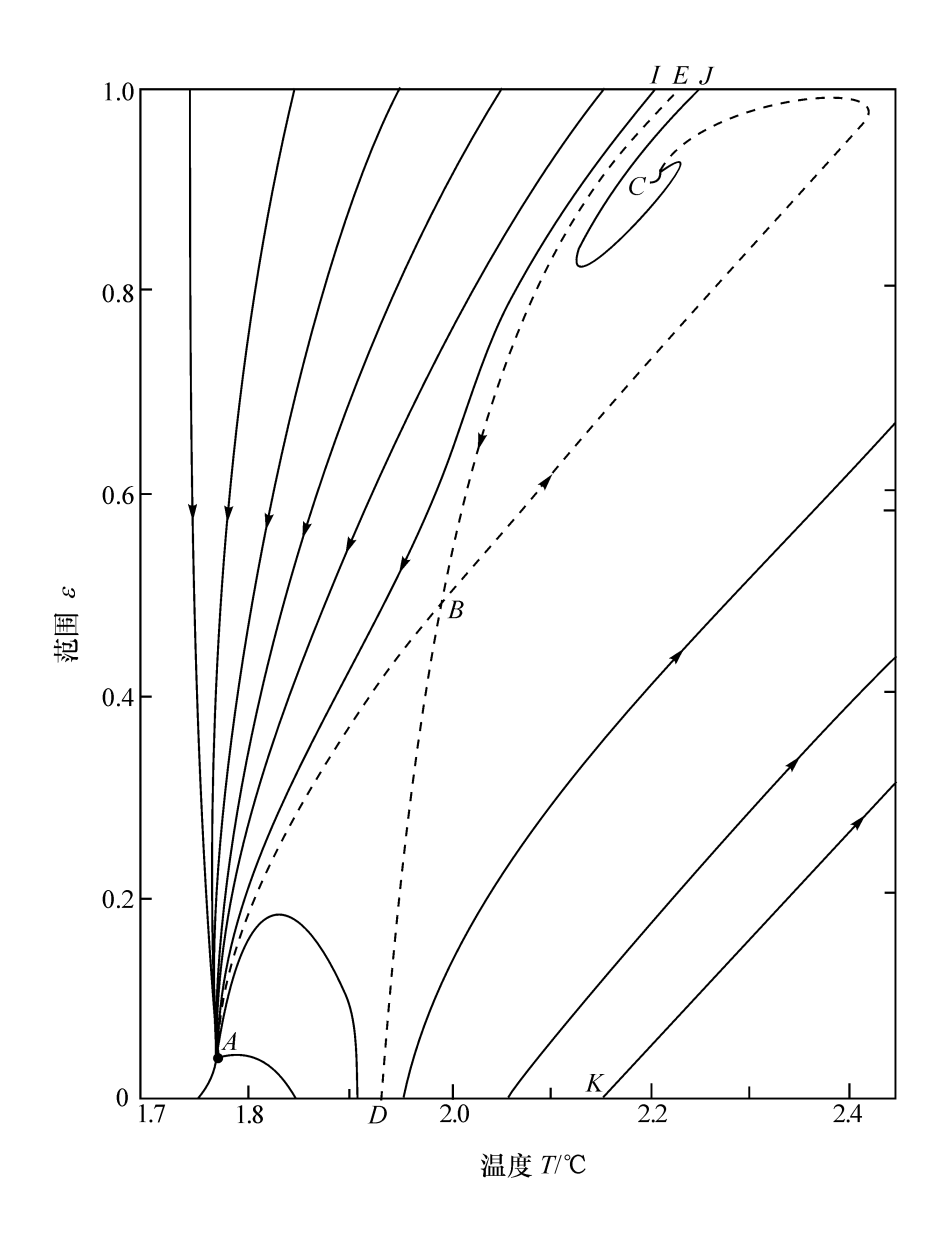


图 9－3　3 个定态的相图[21]

式(9－6)左侧和从体系取走热量的速率 U_r 成正比,而右侧则和体系中产生热的速率 U_g 成正比,也就是说,体系产生和取走热的速率相等时就达到了定态。解方程式(9－6)即可给出定态的温度。这在 U_r 和 U_g 对 T 的作图中,从曲线 U_r 和 U_g 交点的横坐标区分出来。前者为一直线,它和坐标的交点和斜率分别取决于供料温度和流速,而 U_g 则是 S 形曲线,对一个给定的反应来说则随供料流速而定[22]。据此,如图 9－4 所示,U_r 和 U_g 可能有多个交点,也就是说有这种情况,即在一个给定的供料条件下,有一个以上的定态可和谐并存(要指出的是,这是由于产生热的速率曲线是非线性的关系)。温度的涨落对定态 A 和 C 的稳定性是自动确定的。在两种情况下,引起 T 向稳定值右侧位移,可使 U_r 移向 U_g 的上方,也就是说,除去热的速率要比产生热的快,同时,T 被迫减小。而引起 T 向左侧位移可使 U_r 位于 U_g 之下,并迫使 T 重新增大。定态 B 是不稳定的,引起 T 增加至定值以上,就会使增大热产生的速率大于热除去的速率。这就会反过来使 T 进一步增大直至达到稳定的定态 C。引起 T 减小时会发生相反的结果。这时体系就离开 B

到达定态 A。

改变供料温度和流速的效果以及定态的滞后圈分别示于图 9－5 和图 9－6 中。实际上体系可以从一个只有明显反应的低定态转移到有剧烈反应的高定态(反之亦然)。这是稍微改变供料温度和流速(控制参数)的后果。这也就是体系所谓的“参数敏感性”[23]，是化学工程师们所熟悉的相关隐患。这样的双稳定性常常可用分叉图的形式表现出来(图 9－7)。

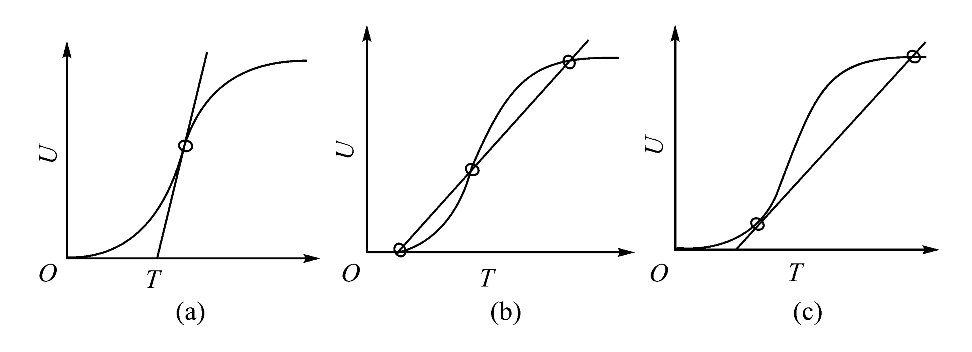


图 9－4　产生热的曲线和除去热的曲线可能的交点

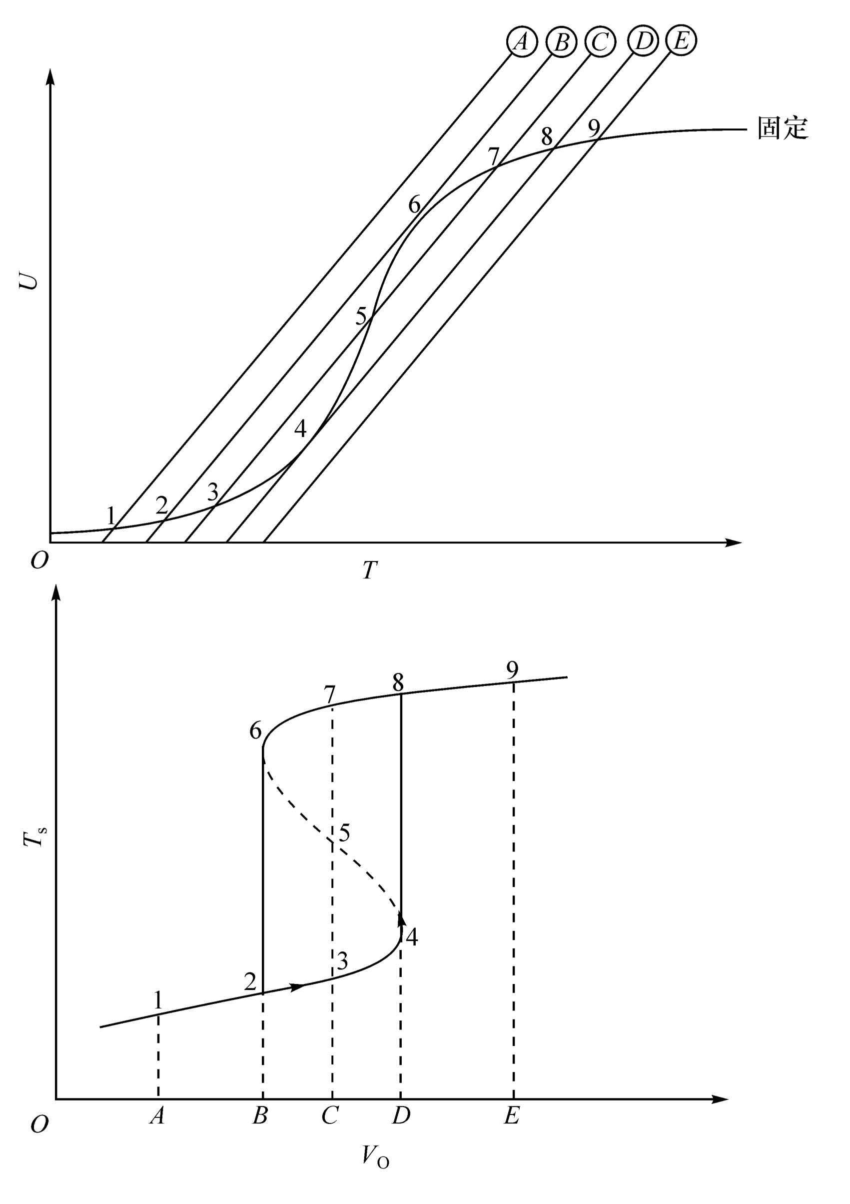
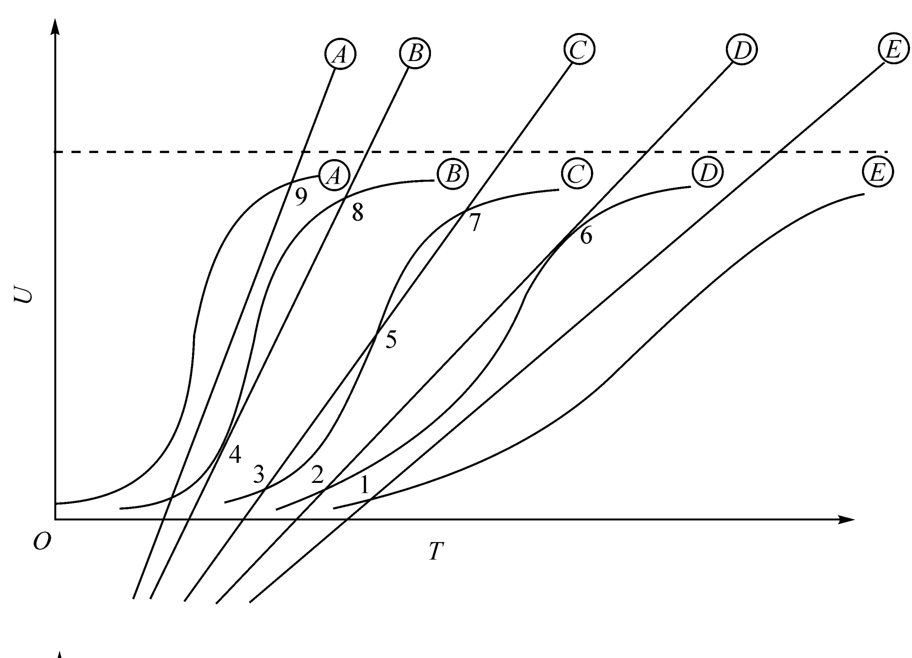


图 9－5　改变供料温度的效果[21]



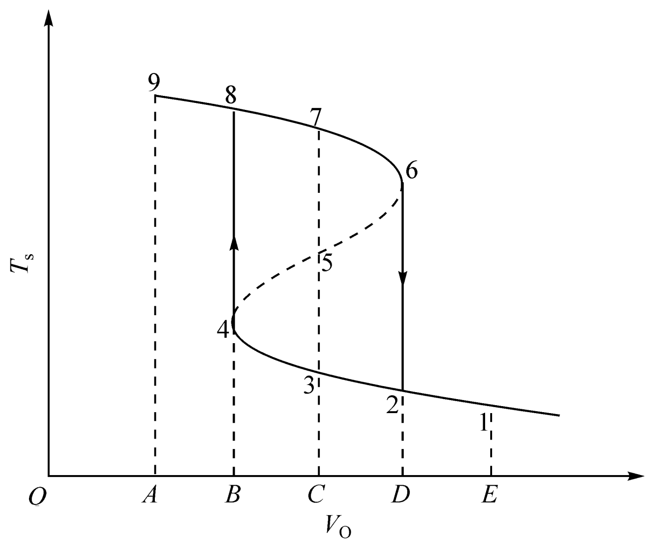


图 9-6　改变流速的效果[21]

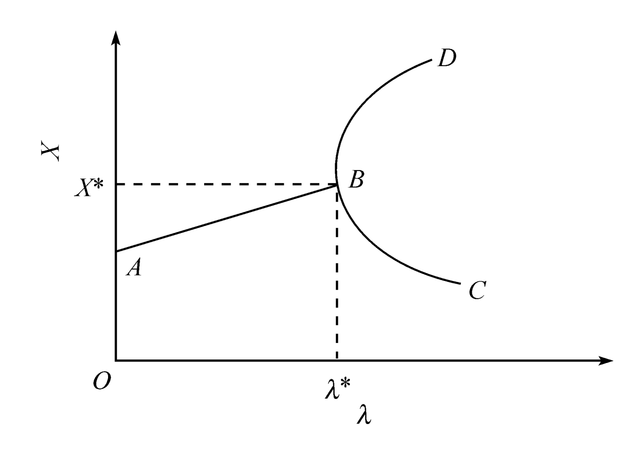


图 9-7　分叉图(参见本书第十章图 10-5)

为了深层次地审核体系的行为,应该很仔细地考虑发生在定态周围所有极小微扰的影响。对含两个状态变数的体系的一般方法能在文献[24]中找到,这里,对所有允许行为的类型都作了讨论。简单地说,对现在的体系,ε和 T 与稳定值的偏离可用如下的微分方程组来表示[21]

$$\tau\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=Lx+(N/J)y \qquad (9-7)$$

$$\tau\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=J(1-L)x-(M-N)y \qquad (9-8)$$

其中

$$x=\varepsilon-\varepsilon_s;\quad y=T-T_s;\quad L=1-\tau(\partial r/\partial\varepsilon);$$

$$M=1+(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T);\quad N=Jr(\partial r/\partial T);\quad Q=k(1-T_{co})$$

式(9－7)和式(9－8)的解具有如下形式

$$x=A_1\exp(m_1 t/\tau)+A_2\exp(m_2 t/\tau) \tag{9－9}$$

$$y=B_1\exp(m_1 t/\tau)+B_2\exp(m_2 t/\tau) \tag{9－10}$$

式中：m/τ——所谓的 Lyapunov 指数(LE)[25]。

m_1 和 m_2 则是分散方程

$$m_2+(L+M-N)m+(LM-N)=0 \tag{9－11}$$

的解。

实根和复根都是可能的，结果对式(9－9)和式(9－10)会有很不同的解。据此，微扰的命运也可以很不一样：如图 9－8 和图 9－9 所示，微扰既能消失(这意味着一个稳定的定态)，也可以按指数增大，继续进行振荡，甚至以指数增大的振幅进行振荡，(不稳定的定态)。

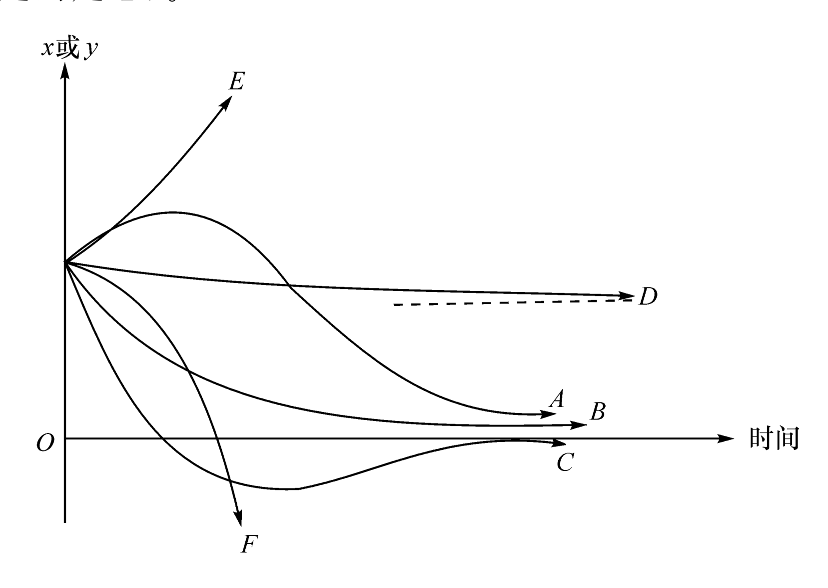


图 9－8　相当于实根解的类型[21]

这就能够指出：不管 $L+M>N$ 怎样，都会出现稳定性以及与此同时 $LM>N$。这样一来，用图 9－3 表示的体系的行为就变成了这样：因为参数值已确认了，A 和 C 处的而不是 B 处的稳定性条件，图 9－3 中 A 和 C 就成了稳定结的例子[24]，这里微扰就如图 9－8 所示消失了。图 9－3 中的 B 则是一个鞍点[24]，这时任何微扰都会像图 9－9 那样增大，并使体系衰减至 A 或 C。原则上说，可以试着改变 M(例如，通过很好控制冷剂流)使状态 B 稳定。但是，这样做的话，就可能发生使前一个行为完全丧失，同时体系的相图就会变成如图 9－10 那样。这就是说，在一个参数值的特殊范围内，不稳定状态 B 附近的微扰增大了(例如，图 9－9 中的曲线 C)，同时使整个体系弥散，不再出现稳定的定态，取代的是出现一个绕不稳定焦点的环状吸引子(图 9－10)[24]。不管起始条件如何，体系这时就和将要达到的无限振荡状态联系在一起。也就是说，这时温度和反应程度将周期性地随时间而变(外观示于图 9－11 中)。

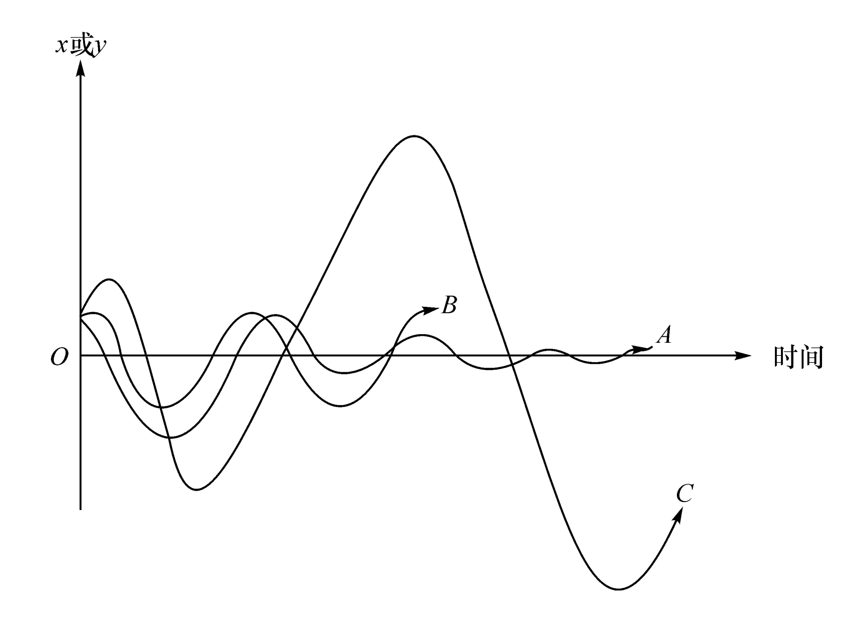


图 9－9　相当于复根解的类型[21]

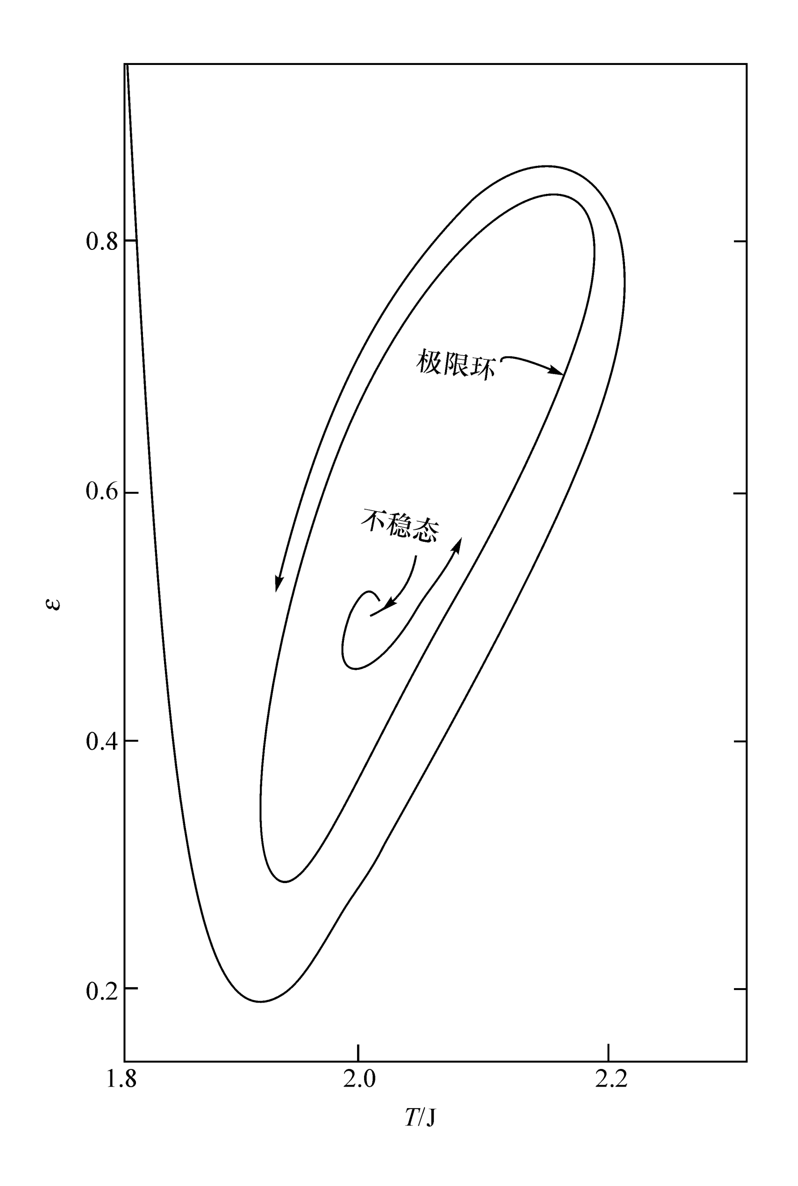


图 9－10　极限环的相平面[21]

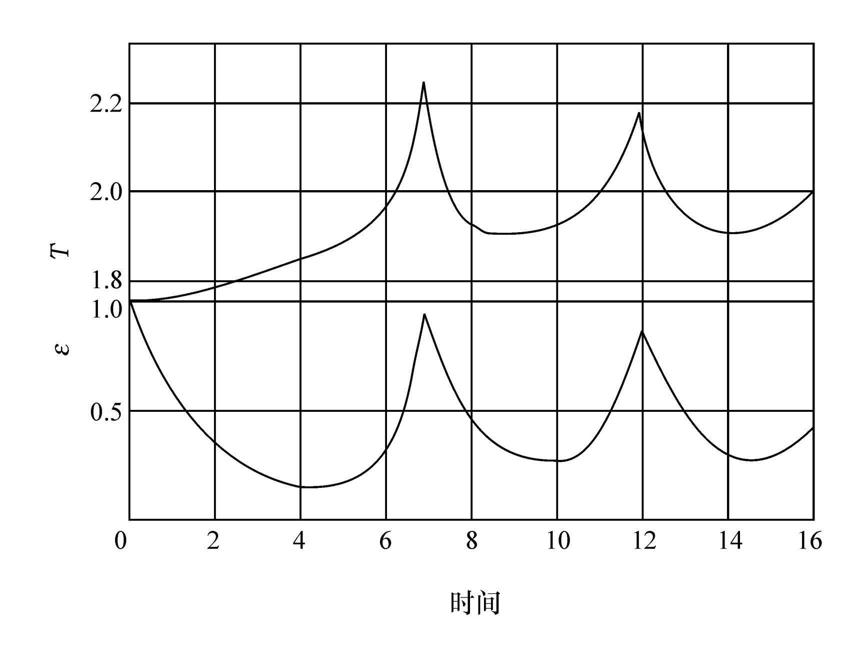


图 9－11　作为时间函数的极限环的行为[21]

通过以上讨论，可以看出振荡行为能够归结为出现了式(9－3)和式(9－4)的条件，但是应该强调的是这些还都是必要条件，而非充分条件。现在来考虑另一个反应模式[1]

$$A \longrightarrow 2X; \qquad X + Y \longrightarrow 3X;$$

$$B + X \longrightarrow Y + D; \qquad X \longrightarrow E$$

A 和 B 的浓度保持不变，(例如通过泵入)，而且每一步假定都是不可逆的，同时，这个体系因此是远离平衡的。通常为了引入非线性，常引入一个包括热分子反应的自催化步骤。这样一来就完全可以服从振荡行为所需的所有条件了(参见前节)。中间产物 X 和 Y 的浓度随时间的变化如下(为了简单起见动力学常数假定为 1)

$$\frac{\mathrm{d}c_X}{\mathrm{d}t} = c_A + c_X^2 c_Y - c_B c_X - c_X \tag{9-12}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_Y}{\mathrm{d}t} = c_B c_X - c_X^2 c_Y \tag{9-13}$$

体系在 $c_{XS} = c_A$ 和 $c_{YS} = c_B / c_A$ 时有一个定态，稳定性分析时允许通过方程

$$c_X = c_{XS} + x\exp(\omega t) \tag{9-14}$$

$$c_Y = c_{YS} + y\exp(\omega t) \tag{9-15}$$

改变微扰。其中，ω是分散方程，即

$$\omega^2 + (c_A - c_B + 1)\omega + c_A^2 = 0 \tag{9-16}$$

的根。这些根的真实部分对 $c_B > 1 + c_A^2$ 时是正的，在这样的浓度范围内，微扰是增幅的(图 9－9 中曲线 *C*)。同时体系将离开定态(这时其行为表示不稳定的焦点)到达一个极限环。这时 X 和 Y 浓度的振荡将会无限地持续。这样一种由稳定的定态通过可控参数经由临界值扫描而成的极限环的展开，就可以用图 9－1 所示的

分叉表示出来(称为 Hopf 分叉)。

以上对模型(称为 Brussell 体)已经考虑了均相空间中的微扰,但是应该注意的是,在自催化步骤中,还将发生反应和扩散速率的偶合,如果微扰是依赖于空间的话。考虑到这点,式(9-14)和式(9-15)就可以分别通过加入扩散项 $D_X \partial^2 c_X / \partial r^2$ 和 $D_Y (\partial^2 c_X / \partial r^2)$进行修饰(其中 r 为空间坐标;D_X 和 D_Y 为扩散系数[1])。对相应的分散方程可能解的分析涉及允许的行为:无需做详细讨论,就可以获得两个真实的根;与根的符号相反的 B 浓度的临界值处有一个不稳定点,在这个点(可以单独称为 Turing 分叉)之外,如果 D_X 和 D_Y 相差得很大,体系就会接近一个新的和空间有关的稳定的定态。也就是说,X 和 Y 两者的浓度在时间上为常数,但在空间上则是可变的。如果两个根是共轭的复根,那么,不管其实根部分是否能变成正值,只要它能等于零,同时又能导致一个极限环的话,就会开始向不稳定转变。这样的环现在是依赖于空间的,也就是说,这时的状态变数相对于时间和空间都要振荡。一目了然的是,由涨落引起的自催化物种 X 浓度的局域增加,在该区域内因为自催化的关系,将进一步提高,这样,X 将向体系的邻接区域扩散,这里,又因为自催化的关系,还将使 X 的生产进一步增加,如此等等。最后形成一个经由体系通过的浓度波。

Brussell 体是几种模型反应中的一种[24],它从 Lotka 起始时的工作就提出来了[26]。他们确认,周期行为可在服从于非线性方程和表达真实的化学体系中,由实验观察到的振荡行为并具有健全基础的远离平衡的体系中发生。值得注意的是,Lotka 模型因为化学计量以及热力学的约束[24],并不能表达一个真正的化学体系,但已经成功地描述了一个生态体系中食肉动物以及掠夺种群的振荡[27]。

从以上对发生化学振荡的原理以及实际例子的分析,可以看出一个化学振荡反应应该具备以下一些条件:

(1) 开放体系。为了获得持续的恒定周期和振幅的振荡,环境必须以一定的速率向体系提供某些物质和能量。

(2) 远离平衡态。只有远离平衡态时才可能出现时空有序的自组织过程,即振荡反应。

(3) 描述所包含的现象是非线性的。在整个振荡反应的序列中,至少有一步的产物反馈,对自身或某一步反应的速率产生加速或抑制作用。从这个意义上说,振荡反应也属于自催化反应。

(4) 可能有多个稳定态。在可控参数的一个临界范围内,可能有多个不同的稳定态,因此,与多重定态相联系的滞后现象,往往是化学振荡反应体系具备的性质。

第二节 均相催化中的化学振荡

最为大家熟知的化学振荡反应是液相 Belouzov-Zhabotinsky(B-Z)反应。长时期以来,该反应已成为这一领域内的研究热点[28],在经典工作中,B-Z反应是一个有机底物(常常是丙二酸及其衍生物)为溴酸根离子在金属离子或配合物催化下溴酸化和氧化。当催化剂在两个不同氧化态下有不同颜色时,振荡行为就可以通过光谱进行检测,原始工作涉及 Ce^{4+}(黄色)和 Ce^{3+}(无色)。Ce^{4+} 浓度的振荡可以引起溶液周期性宏观地变色。用分光光电计或电位计追踪所得典型的B-Z振荡反应波形如图9-12所示。总的化学计量反应为[29]

$$2BrO_3^- + 3CH_2(COOH)_2 + 2H^+ \longrightarrow 2BrCH(COOH)_2 + 4H_2O + 3CO_2$$

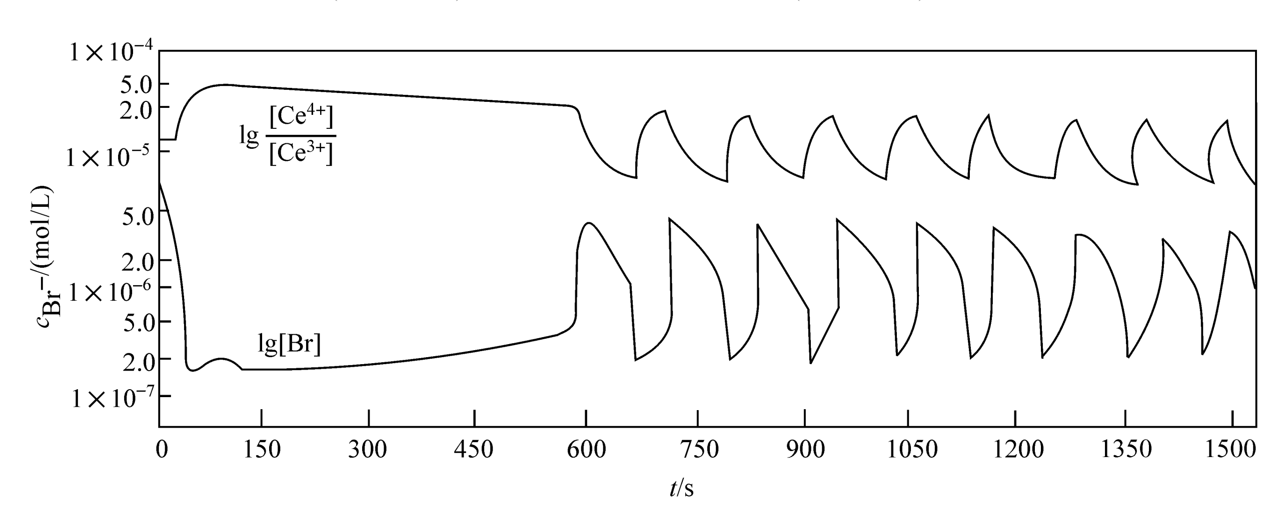


图9-12 典型的B-Z振荡反应波形[30]

最早假定的机理(根据作者的名字称为FKN)包含21个中间化合物和18个基元步骤[29]。经过进一步详细研究,确认有81个基元步骤(称为GTE机理)[31]。关键步骤之一是如下生成 $HBrO_2$ 的自催化过程

$$BrO_3^- + HBrO_2 + 2Ce^{3+} + 3H^+ \longrightarrow 2HBrO_2 + 2Ce^{4+} + 2H_2O$$

尽管这相当复杂,但机理已通过相对简单的图解模型化,称为 Oregonator[28,29] 模型。

过程(A) $$A + X \longrightarrow X + P \qquad (a)$$

$$X + Y \longrightarrow 2P \qquad (b)$$

过程(B) $$A + X \longrightarrow 2X + Z \qquad (c)$$

$$2X \longrightarrow A + P \qquad (d)$$

过程(C) $$Z \longrightarrow fY \qquad (e)$$

在真实的体系中有两组主要的反应,在模型中被简化成A和B(后一组是自由基反应,而前一组为非自由基反应)。系统是通过在A和B过程中间来回开关控制的,因为它们都和另一个称为C的第三组反应偶合在一起。模型中被鉴定的

真实物种为：A＝BrO^-；P＝HOBr；X＝ $HBrO_2$；Y＝Br^-；Z＝$2Ce^{4+}$。A 的浓度(化学计量明显的物种)假定不变(这在 CSTR 中已被证明是确实的,而在间歇反应器中假定也是可信的,因为每一个振荡环仅消耗很小一部分 BrO^-)。HOBr 被假定为一种死端产物,而 H^+ 和 Ce^{3+} 的浓度假定是不变的,被收入动力学常数之中。在间歇反应器中,这个体系存在着以过程(A)和过程(B)为代表的双稳定条件：Y(＝Br^-)经由过程(A)的消耗导致了过程(B)；经过 Z(Ce^{4+})和 P(HOBr)积累的滞留之后,过程(C)通过过程(B)的产物产生的 Y 使过程(B)毒化,也可以发生过程(C)使 Ce^{4+} 还原回 Ce^{3+},并为下一个振荡重新启动过程(C)。当 B-Z 反应在 CSTR 中操作时,就会出现真正的双稳定性[32]。

动态方法需要对三个可变物种 X、Y 和 Z 写下动力学方程和为定态条件对它们求解(较好的说法是间歇情况下的准定态条件)。根据可控参数[步骤(f)和(e)中的速率常数]以及和起始条件无关,体系可以有这种情况,即它的行为既可以是稳定的焦点,也可以是不稳定的结点。在前一个情况下,定态是通过衰减振荡达到的,而在后一种情况下,体系达到了一个极限环。由于组成的变量数(3)的关系,这样的环应该出现在一个三维的相空间中,它在不同平面内的投影方向可按通常的方法表示出来。但应该强调的是,分隔由定态还是由极限环吸引体系范围的边界并不总是很满意的[32]。在一定的参数值范围内,定态和极限环还可以同时存在,二者只是局域性的稳定和被一个无限小的不稳定环隔离而已(这一情况已被称为次临界的 Hopf 分叉)。常常在真实体系中出现的无限小的微扰就会使体系发展成局域性稳定的定态,或者局限性稳定的极限环。体系的发展依赖于微扰的方向,也就是说,微扰的轨迹能否在定态或极限环的吸引范围内找到自己。

今天,来源于扩散和化学速率耦合的各种有意义的(和有显示度的)空间花样都可在 B-Z 体系中观察到(例如,在文献[33]中见到)。许多别的液相振荡反应也已有所报道(见文献[32]中所列举的文献以及在文献[34,35]中列举的生物体系)。

第三节　多相催化中的振荡反应

一、引言

自从 1970 年,在多相催化中发现了振荡反应和空间-瞬时花样以来,引起了表面和多相催化研究工作者的极大注意[8,13,36]。在 Schuth 等的总结工作中[13],列出了已报道有振荡行为的约 23 个多相催化反应。在表 9－1 中,对这些反应进行了分类,还根据催化剂类型和反应的压力范围进行了区分。以往研究得最多的是由Ⅷ族贵金属和几种氧化物,如 CuO 所催化的 CO 氧化反应。振荡还在许多别的和 O_2 的重要反应,如在 H_2、NH^+、烃类、甲醇和乙醇的氧化反应中发现。另外还在很多反应,如 NO 用 CO、H_2 或 NH_3 作为还原剂的还原反应中发现振荡,值得指出的是这些反应大部分是发生在汽车尾气催化转化器内的。速率振荡也可能在无

氧的加氢反应中出现[37]，在 CO 和 H_2 反应中，即称为 Fisher-Tropsch 合成中以及乙烯和硝基苯加氢中也观察到过。除了列于表 9－1 中的放热反应之外，还有一个吸热反应的例子，存在着热动力学的振荡，那就是甲基胺在 Ir、Pt 和 Rh 线上的分解[38]。

表 9－1　多相催化中的振荡反应

反应	催化剂	类型	定向	压力范围
Ⅰ. CO 氧化				
$CO+O_2$	Ir[198] Pd[160]	多晶		毫巴至标准大气压级
	Pt[66] Rb[40]	多晶		毫巴至标准大气压级
	CuO[200]	多晶		毫巴至标准大气压级
	Pd	单晶	(110)[93] (111)[78]	10^{-3}～1 mbar
	Pt	单晶	(100)[75] (110)[79,165]	10^{-5}～10^{-3} mbar
	Pt	单晶	(210)[87]	10^{-4}～10^{-1} mbar
	Pt	单晶	(001)[83] 区	10^{-6}～10^{-4} mbar
	Pt	单晶	(111)(1311)[20]	标准大气压级
	Pt	单晶	FETd[157,160]	10^{-6}～10^{-4} mbar
Ⅱ. 和 O_2 的氧化反应				
H_2+O_2	Ni[202] Pd[203]	多晶		标准大气压级
	Pt[204] Rb[205]	多晶		标准大气压级
	Pt	单晶	FET[161,162]	10^{-4} mbar
NH_3+O_2	Pt[206]	多晶		毫巴至标准大气压级
$C_nH_m+O_2$	Ag[207] Pd[208] Pt[209]	多晶		标准大气压级
	Rh[210] CuO[211]	多晶		标准大气压级
	沸石[212]	多晶		标准大气压级
CH_4 氧化	La_2O_3-BaO	多晶		
偶联	MgO[213]			标准大气压级
CH_3OH+O_2	Pd[214]，Pt[215]	多晶		标准大气压级
	V[205,216] 沸石[217]	多晶		标准大气压级
Ⅲ. NO 还原				
NO+CO	Pd[52] Pt[52,170]	多晶		10^{-4} atm
	Pt	单晶	(100)[163,171～173,176,177] (001)区[163,191]	10^{-9}～10^{-5} mbar
	Rh	单晶	(110)[199]	10^{-6} mbar
$NO+H_2$	Pt	单晶	(100)[189,190] FET[219]	10^{-7}～10^{-5} mbar
	Rh	单晶	(110)[106] FET[7,192]	10^{-7}～10^{-5} mbar

续表

反应	催化剂	类型	定向	压力范围
$NO+NH_3$	Pt[186]	多晶	(100)[184]	标准大气压级
	Pt	单晶	FET[7,192]	10^{-6} mbar
	Rh	单晶		10^{-6} mbar
NO＋丙烯	Pt[218]	多晶		标准大气压级
Ⅳ. 加 氢				
$CO+H_2$	Fe[220,221] Pd[37]	多晶		标准大气压级
$C_2H_4+H_2$	Ni[222] Pd[37] Pt[55]	多晶		标准大气压级
$PhNO_2+H_2$	Cu[223] Ni[223]	多晶		标准大气压级
甲醇汽油	沸石[13]	多晶		标准大气压级
Ⅴ. 分解反应				
CH_3Mt_2	Ir[38] pt[38,224]	多晶		标准大气压级
	Rh[38]	多晶		标准大气压级
Ⅵ. 场诱导反应				
CH_2TH_2O	Pt	单晶	FET[163]	10^{-6} mbar

振荡反应,实际上已对所有类型的催化剂在压力从 10^{-9} mbar 至 1 atm 覆盖范围内进行过研究。在表 9－1 总结的多晶项内,金属催化剂就包括金属箔、条、线以及蒸发膜和固载在 SiO_2 或 Al_2O_3 上的担载型金属催化剂。在 CO 和甲醇的氧化的有些情况下,还使用过包埋在分子筛中的 Pd 粒,这种催化剂具有独一无二的性质,因为这里的金属粒度分布很窄[39]。

除了极少例外,所有上述用多晶材料的实验还已经在 1mbar 到 1atm 下进行过研究。所以反应是典型的非等温的,速率振荡和温度变动是伴随在一起的,而且后者常常有 1℃至几十摄氏度的振幅,在极端情况下甚至可以高达数百摄氏度[40]。在许多研究中,用作反应器的类型,可被描述成为 CSTR,即一种理想的保证能完全混合无浓度梯度的情况。但是在大多数高压研究中,沿反应器总会存在浓度分布,这意味着体系是活塞式流动的。以这些为前提,显然,传热和传质的限制将起重要作用。所以在分析实验数据时,这些因素都必须加以考虑。

振荡反应的单晶研究几乎无例外地只有两种反应体系:在 Pt 和 Pd 表面上 CO 的催化氧化和在 Pt(100)和 Rh(110)晶面上以 CO、H_2 和 NH_3 为还原剂的 NO 的催化还原。几乎所有的单晶试验都是在压力从 10^{-6} mbar 延伸至 10^{-3} mbar 的 UHV 体系中作为连续流动反应器完成的,这些实验的分析相当简单,因为在这样的条件下实际上是等温的,同时在 UHV 体系中不存在浓度梯度。

二、表面反应的模拟

多相催化作用中的振荡是一个十分复杂的现象,但原则上至少有可能利用一组表示总反应中所含物种表面浓度(状态变数)变化的微分方程来描述这个体系,而速率方程则可由基元反应步骤推导出来。在以上一般讨论中,对较简单的体系(包括均相催化反应),在假定状态变数是空间均匀的情况下,获得了如式(9－2)所示的速率方程,对于多相催化反应,就非考虑空间的非均匀性不可(即使对一个简单的、面积为 30 mm^2 的晶体表面)。同时,还有不同的局域振荡,它们的贡献可以通过均化消失,观察不到宏观的速率振荡,除非存在同步机理。宏观体系越复杂,就更迫切需要同步。现在来研究一个在固定床反应器内 CO 为担载铂催化剂所催化的氧化反应。如果振荡在 Pt 晶粒的(100)晶面上发生,那么要在宏观水平上观察到振荡现象,不仅体系的各个部分要相互耦合,而且还必须在几个层次上处于同步情况之下:其他的(100)晶面在晶粒中同步;颗粒中其他晶粒和第一个晶粒耦合,最后所有在床层中的颗粒都同步振荡。如果在这些水平面上的一个不能出现同步,那么,不同的振荡就会叠加在一起,其效果将相互抵消,结果就会增大测定转化率的噪声水平。如果在体系的几个范围内出现独立的同步,那么,由于耦合不完全就会出现混沌现象。在多相催化中,同步一般可通过下列步骤完成:

(1) 通过表面上一个振荡速率的消耗,改变气相中的分压。

(2) 通过催化剂、载体或气相的热传递。

(3) 借助于吸附物种的表面扩散和表面结构的相变。

体系不同部分的偶合将通过式(9－1)中一般的扩散系数传递。可以看出,对多相催化反应,必须严格使用如式(9－1)所示的速率方程。如果和传递过程相结合的时间尺度是可比的或者低于时间上的振荡周期,那么就会希望出现宏观的波传播现象。

必须强调指出的是,每个反应都有它自身的振荡,机理也各不相同。尽管如此,文献中已提出了不少通用的振荡模型[11,13]。这对了解具体反应的真实模型的分类是很重要的,实际上所有真实的模型将会追溯到这些模型的一个或几个类型。现在还不能对多相催化反应中的振荡提出统一的模型。下面简单介绍一下一些重要的通用模型。具体反应的真实模型将在下一节中以 CO 的催化氧化为例做详细说明。

在等温条件下,为了获得表面反应的动力学振荡,早期的一个假定是慢的缓冲步骤以区别于机理平衡时快步骤的模型[41]。这是在 CO 催化氧化时,由于形式不同的氧转变活性不同而提出的(氧化物模型),也可以看作线性结合的 CO 物种转化成桥联物种的过程。第二个振荡模型是依赖于覆盖度的活化能产生的振荡行为[42]。通常依赖于覆盖度的活化能,只有在吸附物种相互作用时才发生,实际也

是这种情况。但在任何真实体系中振荡并非都能追溯到这种机理。这里一个简单而可以说明主要概念的方案涉及下列形式的单分子分解反应

$$A+*\Longrightarrow A_{ad}; \qquad A_{ad}\longrightarrow P+Q+*$$

吸附物种之间的诱导作用,导致了吸附质的分解,并随之而产生振荡[43]。第三种振荡机理包括所谓的空位模型。表面反应需要空位,如果分解步骤能产生一个以上的产物或吸附分子,结构需要重排才能进行反应时,这样的表面反应,例如可表示为

$$A_{ad}+B_{ad}+2*\longrightarrow P+4*$$

空位增加,意时着招致振荡的强自催化行为[44]。这个模型已能很好解释 NO 在 Pt(100)上还原反应的振荡。最后,还有 Cultip[45]等在 CO 催化氧化中根据反应仅在吸附质吸附岛边产生而提出来的岛模型。

实验观察到的一个重要方面涉及传热和传质的作用,因为这些限制单独地也会产生振荡行为。对服从 LH 机理进行的等温反应,物料平衡的作用已由 Morton 和 Goodman 观察过[46]。他们指出,物料平衡就能使体系发生振荡,在没有物料平衡时,只有双稳定性。

由于速率常数对温度呈指数关系,所以寄希望于非等温条件对催化反应的动态性质有很大的影响,并可产生振荡行为。例如,已于 1968 年报道的在 N_2O 于 CuO 上分解时的振荡,后来指出就是由传热和传质限制产生的[47],非等热反应条件对服从于 E-R 机理或 L-H 机理的反应是由 Dagonnier 等[48]和 Sheintuch 研究的[49]。他们发现 E-R 机理可以使体系稳定,而 L-H 机理很容易导致振荡。除此之外,Sheintueh 还指出非等温会定性地引起动态行为上的新特点,诸如准周期性和时间上的多峰现象等。一个可以显示催化剂表面空间非均一性对动态行为影响的简单模型,是根据由单一吸附和反应步骤

$$A+*\longrightarrow A_{ad}; \qquad A_{ad}\longrightarrow P+*$$

组成,同时还包括物料和热平衡的催化反应提出来的[50,51]。发现在孔性催化剂表面上发生了振荡并被描述成“茸线(Fuzzy)模型”,而在非孔性催化剂表面上只有简单的定态行为。

在按 L-H 机理进行的反应中,对热动力学振荡已经提出过一个简单的模型,这是通过假定低温下的催化部位被某些物种堵塞,而当温度升高时,不是由于脱附就是由于反应除去堵塞物种又重新复活的堵塞-再生模型[48,49],并且已应用于特殊的振荡反应中,如 NO+CO 在 Pd 上的反应[52];H_2+O_2 在 Pt 上的反应[53],甲醇在 ZSM-5 催化剂上转化成汽油的过程[54]以及乙烯在 Pd 和 Pt 上的加氢[55]等。另一个利用这一模型模拟得很成功的非恒温反应是甲胺在热 Pt、Rh 和 Ir 线上的吸热分解反应,这一温度振幅达 500 K 和频率达 10 Hz 的剧烈振荡反应的振荡机理却很简单。在活性状态下,温度下降仅仅是由于吸热反应,但是在不活性的低温状态下,当表面为某些堵塞物种覆盖时,温度通过电加热重新升高,即可使堵塞物种

脱附[38]。

三、CO的催化氧化

这个反应最早为Faraday在铂丝上发现。以后成为包括Langmuir经典的工作在内的无数的研究课题,同时已被确认服从(LH)机理,并可用以下三个方程式描述

$$CO + * \Longrightarrow CO_{ad}$$

$$O_2 + 2* \longrightarrow 2O_{ad}$$

$$CO_{ad} + O_{ad} \longrightarrow CO_2 + 2*$$

已如前述,这个反应的速率振荡系是Wicke等在Pt——担载型催化剂上所发现。接着就有众多有关振荡动力学的报道,大都是在大气压范围内使用丝状、箔状、棒状或固载的Pt、Pd和Ir催化剂上完成的,发现了有多种类型的振荡,包含着不同时间尺度的正弦(sinsoid)、或谐振荡、弛豫型振荡以及混沌行为,这些不同类型的例子示于图9-13中[56,57]。

为了确定振荡的范围,典型的做法是改变一个或者两个参数。当定态和振荡振幅对可变参数作图时,就可以得到所谓的分叉图,一个典型的例子示于图9-14中。在这样的例子中,从定态向振荡的转化在p_{CO}低压侧不断发生,而在p_{CO}的高压侧就中断[53]。

几乎在所有的高压和低压下,研究这个反应时都会观察到相似的分叉图,即动力学由两个分支所表征。在低压p_{CO}的高速率分支上,CO_2的产生与p_{CO}成线性关系;在高压p_{CO}的低速率分支上,反应速率则随p_{CO}的增大而下降。存在两个速率分支可以归结为反应物对反应的非对称的抑制作用[58]。随着氧的敞开的加层结构的展开,CO还能继续吸附并反应。一个完全为CO覆盖的表面就会完全抑制氧的吸附并因之使反应毒化。

在没有振荡的条件下存在两种动力学分支时,就会发生滞后效应。也就是在反应速率对p_{CO}的变化中,可以观察到顺时针方向的滞后现象[53]。这是因为在足够高的温度下(1 atm时,$T>600$ K)CO的覆盖度尚没有达到足以完全抑制反应的程度,同时双稳定性的范围却在交点处消失的关系。在这一反应中出现的多稳定性和滞后效应已在高压和低压实验中在Pt(111)表面上发现[61],同时,多稳定性的出现也已由上述L-H机理推导出的含两个参数的体系,成功地模拟了出来。

对在高压下进行的CO催化氧化反应,提出过许许多多的反应机理[6],但是,除了假设的机理之外,就只留下很少的机理,而其中氧化物机理[62]以及碳机理[63]已获得多方确证:在氧化物模型中,为化学吸附氧覆盖的部分转化成为不活性的部位并以氧化物的形式存在;氧化物在被吸附CO的缓慢还原时可重新恢复至原来的金属活性状态;与此相反,碳模型被假定为表面失活是由于碳原子的关系。但是,对碳的来源并不明确,所以这个机理依然值得怀疑。实验还证明,Pt、Pd和Ir

等金属在高 p_{O_2}（≥1 mbar)下能形成氧化物，而后者被 CO 还原所需时间距振荡周期并不太远[64]，这一实验结果可以作为氧化物模型真实性的判据。在原位 FTIR 实验中，还可以找到这一机理的直接证明[65]，而且最近还报道了用原位 X 射线衍

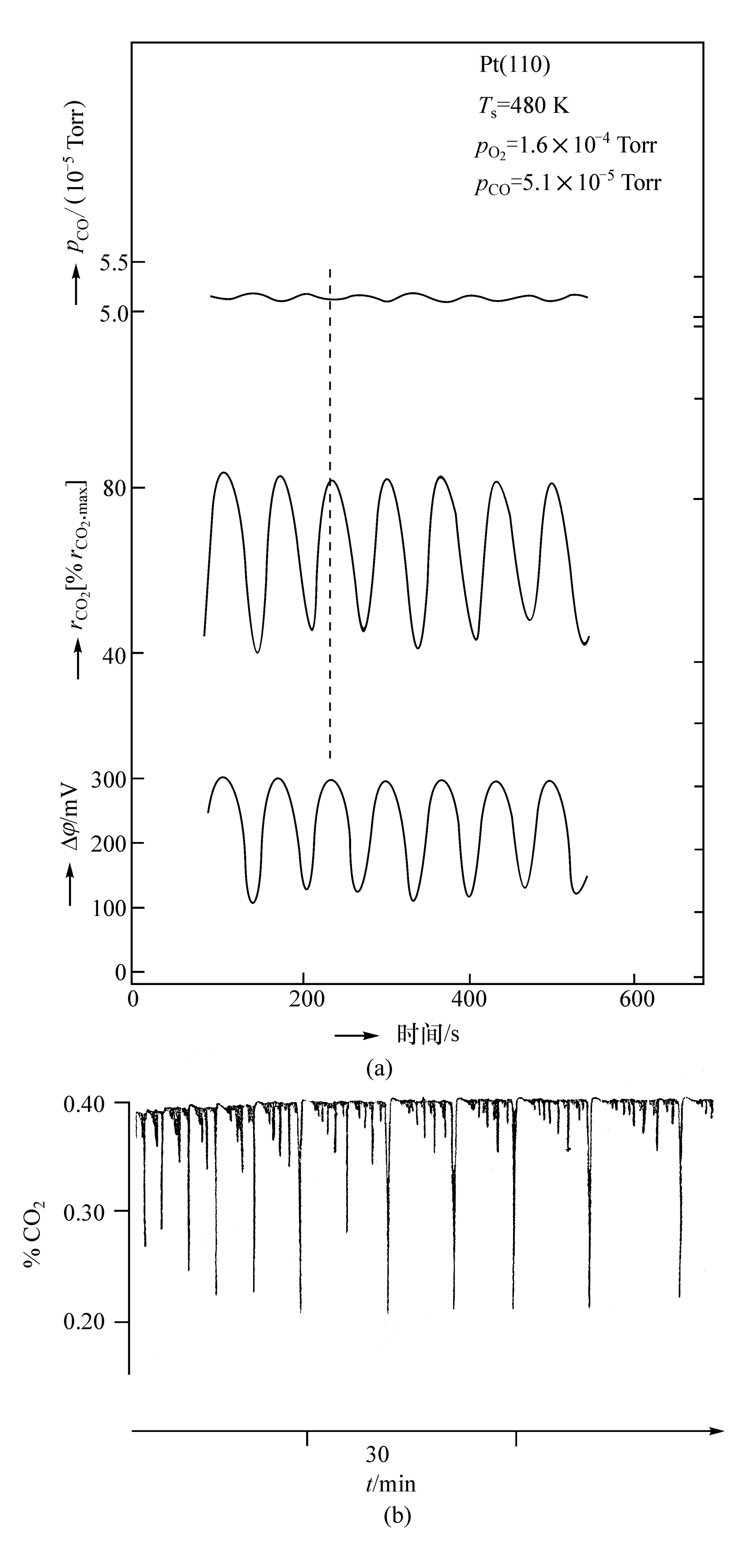


图 9－13　CO 催化氧化中速度振荡的不同波形举例

射方法对这一机理的直接证明[66]。在所有这些实验中，金属颗粒的平均直径为10～15Å。所以，更可信的解释将是由单晶研究获得的再构模型。因为只要多晶颗粒中所含(100)和(110)定位的晶面越多，其行为就更加接近于单晶。下面就来介绍一下由单晶实验所得的一些主要结果。

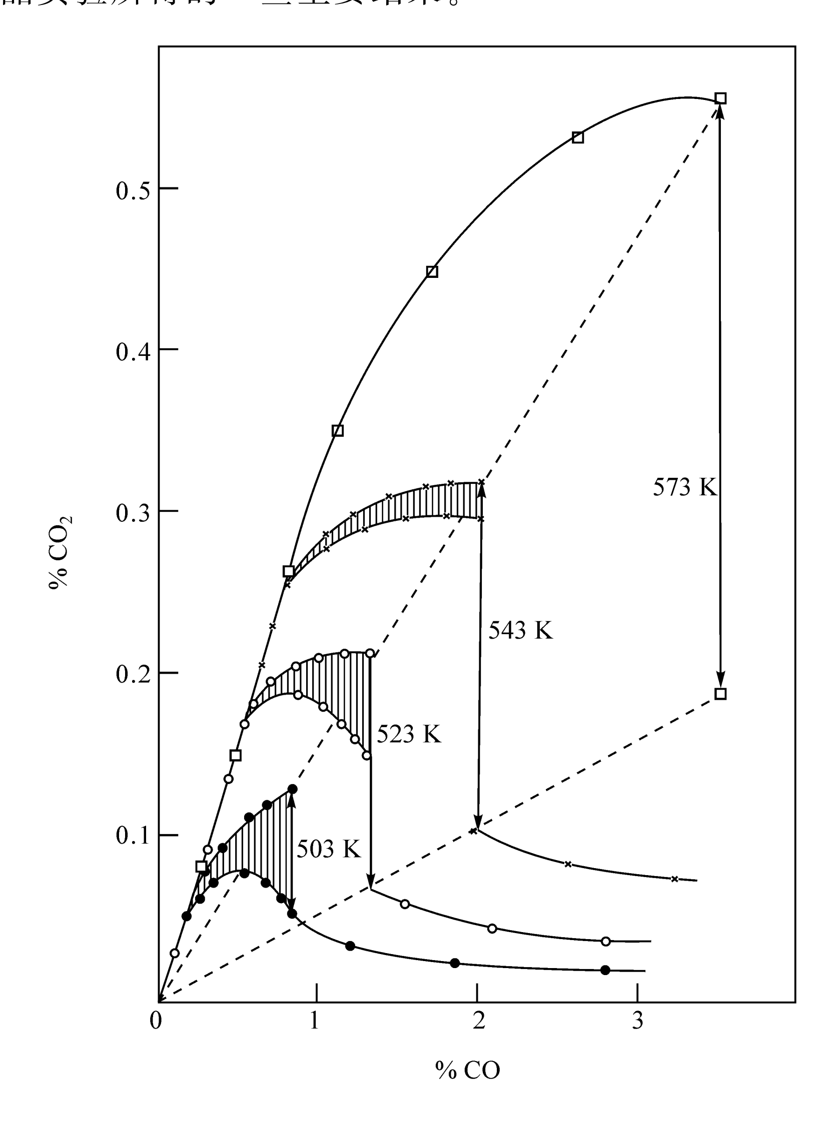


图 9-14 CO 在 Pt/Al_2O_3-SiO_2 上于大气压力下催化氧化时的分叉图

1. 再构模型

Pt 的三个低指数晶面的结构模型示于图 9-15 中。在这三个低指数晶面中，只有紧密堆积的 Pt(111)表面，在其类体相的 1×1 端是稳定的，而较敞开的(100)和(110)表面则分别组成了准立方(六方)[67]和 1×2 的“缺列几何学[68]。”Pt(100)和 Pt(110)二者的再构，由于某些吸附质，例如 CO、NO 等的作用能够可逆地解除。这包含着一个由吸附质诱导的相转变，这是由吸附质的临界覆盖度控制的[69]。

再构表面的几何学以及 Pt(100)的 1×1 $\rightleftharpoons$ 六方相和 Pt(110)的 1×1 $\rightleftharpoons$ 1×2的相变性质已有许多研究者利用 LEED[70]、Rutherford 反向散射[71]、振动光谱[72]、STEM[73]以及分子束[74]实验进行过研究。

项目	1×1 表面	再构表面
(100)		hex
(110)	[110] [110] [001]	1×2
(111)		

图 9－15　Pt 的三个低指数晶面的再构和非再构表面

吸附质诱导表面相变的推动力，正如首先由 Behm 等[69]以 CO 诱导 Pt(100) 1×1⟹六方相变时指出的那样，能用简单的热力学考虑解释。洁净的 Pt(100) 表面之所以能再构是由于和 1×1 相比，六方相的低表面能。但是这两个相的相对稳定性可以互相转换，只要吸附质在 1×1 上结合得比在六方相上更牢即可。一旦获得的吸附能足以补偿再构时失去的能量，再构作用就能为吸附质所解除。吸附能的差别，对 Pt(100)/ CO 是十分真实的，对 1×1 和六方相分别为 37 kcal/mol 和27 kcal/mol。

1×1 ⟹六方和 1×1 ⟹1×2 等相变的微观详情已用 STEM 作过观察，指出了 Pt 原子的迁移是怎样发生的[73]。通过对 Pt(100)六方相由 CO 诱导发生的 1×1相生成动力学的研究，指出 1×1 相的生长动力学服从于六方相上 CO 覆盖度成 4.5 级的指数定律。

导致 Pt 表面上振荡再构模型的主要发现，只是那些能显示振荡行为的在结构

上不稳定的定位，而稳定的 Pt(111)表面在 CO 催化氧化中只能以双稳定存在[73]。同时，振荡速率只能在氧吸附是控制步骤时发生。因为氧的黏着系数 S_{O_2} 在 Pt 上是结构敏感的，相变就能引起两个不同催化活性状态之间的周期性转变。在 Pt(100)上，S_{O_2} 在 1×1 和六方相之间相当不同：$S_{O_2}^{1\times1}\approx0.3$ 及 $S_{O_2}^{六方}\approx10^{-4}\sim10^{-3}$[76]而对 Pt(110)相应的差别相当小：$S_{O_2}^{1\times2}\approx0.3\sim0.4$ 和 $S_{O_2}^{1\times1}\approx0.6$[77]。

对 Pt(110)振荡机理可以从图 9－16 中得到说明。从 CO 覆盖的 1×1 相开始，氧的吸附速率以及因此催化活性将是很高的。结果将有很多吸附的 CO 通过反应和脱附消耗。当其速率大于提供吸附的 CO，因而覆盖度继续减小至低于一个临界值 $\theta_{CO,crit}\approx0.2$ 时，表面就再构成为 1×2 相。在这个表面上的 S_{O_2} 较低，接着 CO 的覆盖度将上升，在高于 $\theta_{CO,crit}$ 时，再构又重新开始，CO 覆盖 1×1 表面的情况再一次重现。

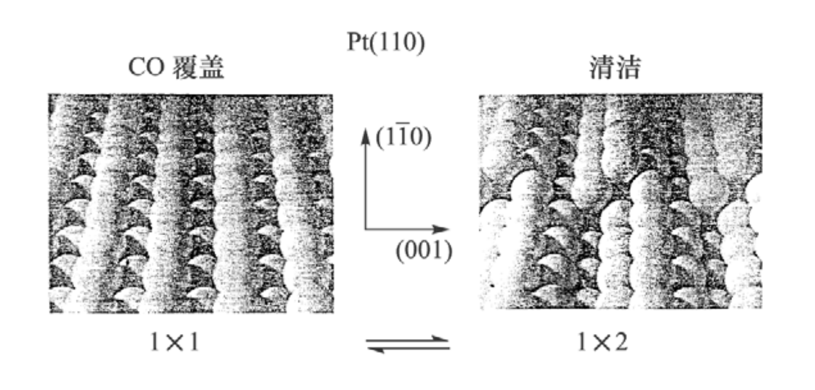


图 9－16　说明 Pt(110)由 CO 诱导的 1×1⇌1×2 表面相变的球模型

以上勾画出的再构机理的真实性，已由 LEED 原位实验提供了直接证明。实验指出，反应速率的振荡事实上是和底物周期性结构变化同时发生的。已对 Pt(100)和 Pt(110)两种表面都作过这一实验。图 9－17(a)示出的就是对 Pt(100)相应的 LEED 实验结果[78~80]。

尽管基本机理是等同的，但 Pt(100)和 Pt(110)两种表面的振荡性质很不一样：对 Pt(100)一个典型的发现只是一个不规则的振荡[75]，而 Pt(110)则存在很规则的呈各种波形的振荡，从高温时(T>500 K)的快速谐振荡，(秒级的周期 τ)到中温时的混合型振荡，和低温时(<450 K)的慢速谐振荡(τ<1 min)[79,80]。振荡的不同规律性反映出振荡表面上有程度不同的空间-瞬时自组织功能。后者反过来反映出振荡在参数空间中有非常广的存在范围[57]。在图 9－18 中示出了 T=480 K 时涉及 Pt(110)在 p_{CO} 中振荡只存在一个很窄的参数空间，而 Pt(100)则有一个很大的 p_{CO} 范围[57,79]。正如数学模型所描述的那样，Pt(100)和 Pt(110)振荡范围宽度不同是由于 1×1 和再构表面的 S_{O_2} 有强烈差别的结果[57]。在 Pt(100)上，S_{O_2} 在两个表面相互间的差别，大小可达 2～3 个量级，而在 Pt(110)上相应的比只有大约 1.5 倍。

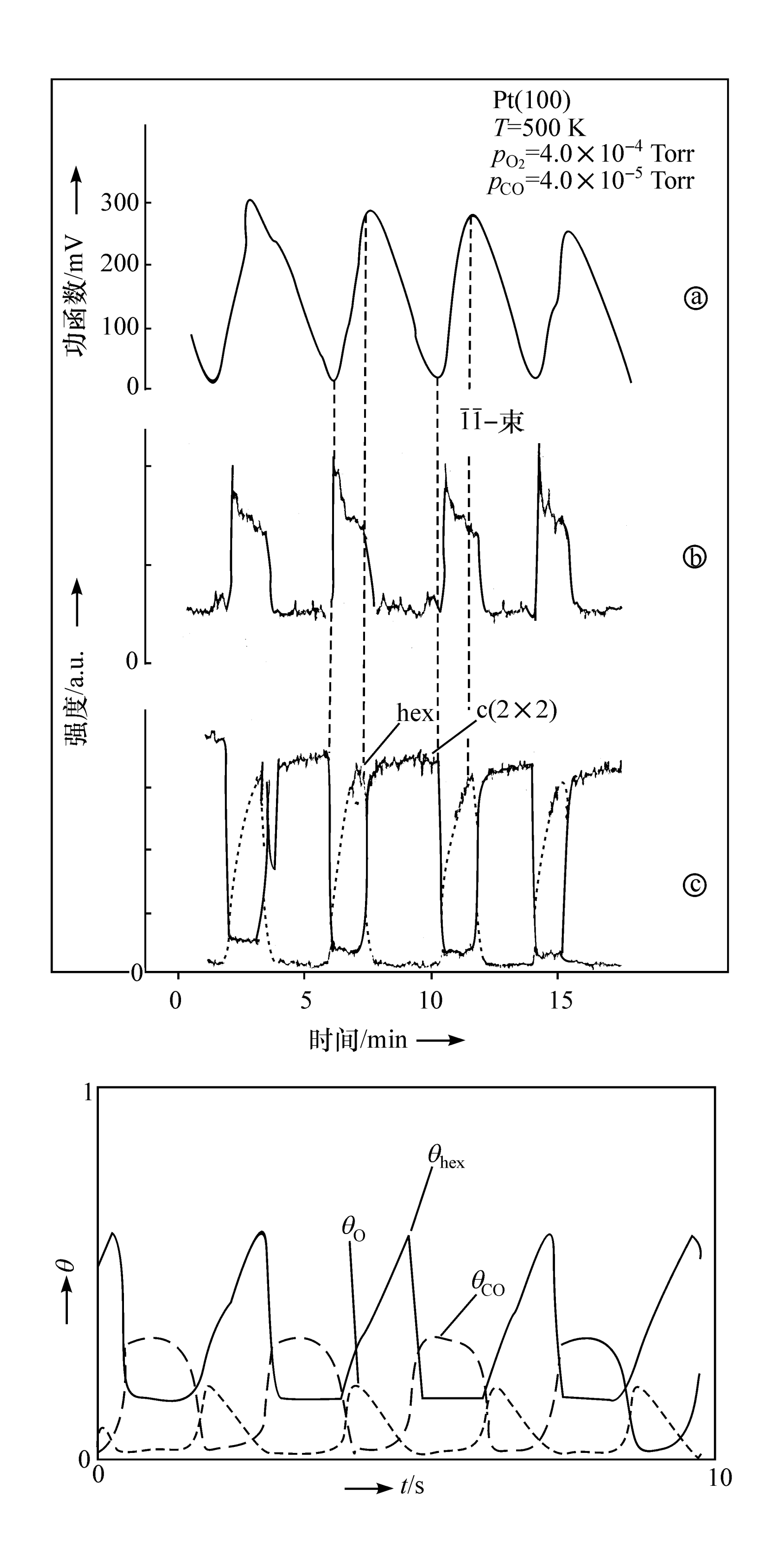


图 9-17 CO 在 Pt(100)上催化氧化中的实验和模拟的振荡

根据以上研究结果，当 CO 的覆盖度很大，氧吸附又是控制步骤时，发生在 Pt(100)晶面上的振荡行为可说明如下：

（1）表面相主要是 1×1 型的。

（2）氧吸附只在表面缺陷处发生，而且黏着系数很大。

（3）吸附氧原子和临近的 CO 分子反应。

（4）CO_2 立即脱附。

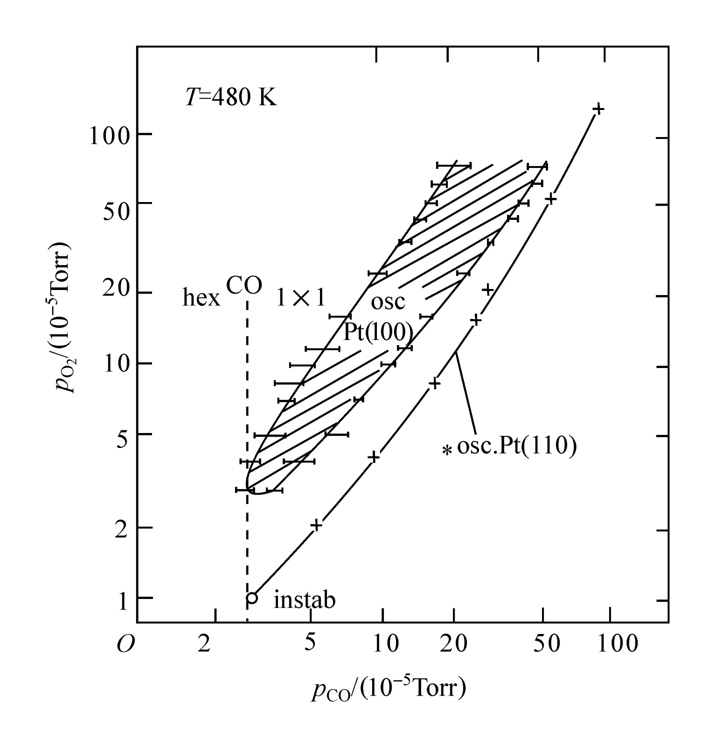


图 9-18　T=480 K 时，在 Pt(100)和 Pt(110)上出现的动力学振荡图

(5) 在 1×1 相上两个空位上吸取的氧能自催化地增加并因此增大速率。

(6) 当 CO 迅速反应时，它在 1×1 相上的覆盖度下降至临界值以下，并使 1×1相变成亚稳定态，进而转化成六方相。

(7) 氧的吸附下降，这是因为黏着系数太小，反应被骤冷。

(8) 当 CO 覆盖度增加时，发生了六方$\Longrightarrow$1×1 相变，振荡又重新开始。

对 Pt(110)晶面上的振荡机理原则上是一样的，在这一情况中，会发生 1×1 和 1×2 相之间的转换，(由 CO 的临界覆盖度控制)，这时，这些相对氧吸附的黏着系数不同，机理也已通过实验验证并成功地进行了模型化。

2. 高指数晶面的小晶面化和振荡

一个起初无法解释的现象是低温下，Pt(110)的速率振荡展开时出现诱导期[79,80]。但在 LEED 原位实验中发现，这种诱导期涉及小晶面化过程。原来平坦的 Pt(110)表面在催化反应影响下，小晶面化分解成了新的定位，几乎无一例外地可归属到[001]区[81]。这种能在 LEED 中观察到的可看成积分级光束连续分裂的小晶面化过程，是在 10^{-4} mbar、时间尺度为 10～30 min 范围内发生的。形成的小晶面确实是一种微晶面，大小约为 100Å[82]。对小晶面化的动力学和条件已作过详细研究。指出这只在 T<530 K(p_{O_2}=1.5×10^{-4} mbar)时发生，高于这个温度，热重新有序过程会使(110)晶面平坦。和小晶面化联系在一起，催化活性增大了。在反应速率对 p_{CO} 的图上指出，最大反应速率移向了高 p_{CO} 处，如图 9-19 所示。催化活性的增大可归结到在小晶面上的氧有较高的黏着系数。正如使用[001]区内存在所有定位的圆筒形 Pt 单晶测定所显示的那样，S_{O_2} 有相当高的结构敏感

性[83]。S_{0_2}随定位的变化和洁净表面的功函数成逆变关系。功函数反过来又和(100)阶梯密度相关,因此,可以说明 S_{0_2} 的增大和进行中的小晶面化有关。最高的 S_{0_2}是在定位表明 Pt(110)小晶面化的极限情况下发现的[45]。

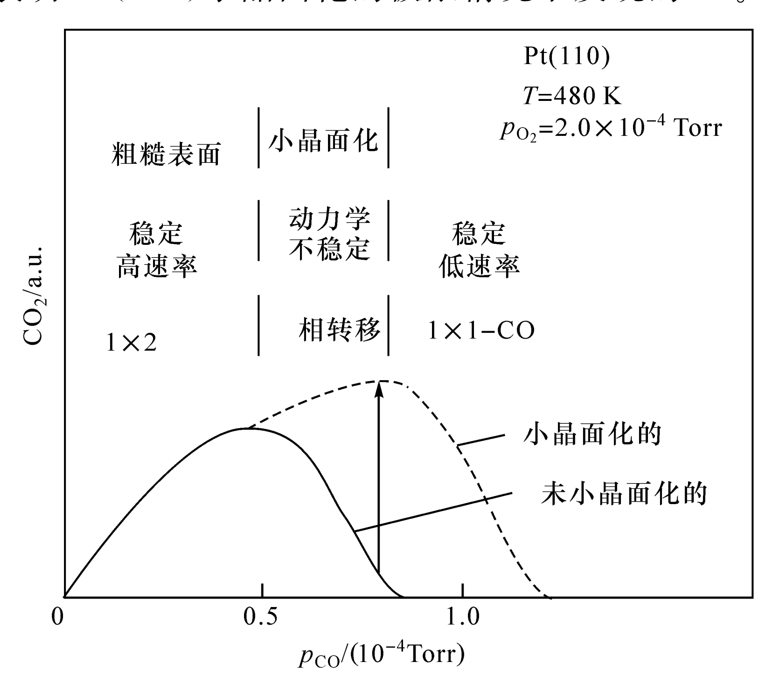


图 9-19　CO 在 Pt(110)上催化氧化的动力学和小晶面化的条件[82]

可以指出的是,图 9-17 中显示的 Pt(110)晶面的球模型,50%表面原子发生了传质,这是和 1×1 ⟹1×2 转变相结合、创建阶梯所必需的。在(100)定向的阶梯集聚时,所有[001]区的晶面将被构建起来,但是为了创建小晶面,显然还需要一个推动力。这将在下面指出,不能归结于热力学平衡原理,必须在 Turing 型耗散结构的框架内来讨论[84]。在实验上,这个解释已被下列事实反映出来,即小晶面化只在反应条件下才能发生,而单独吸附 CO 和氧都不能引起 Pt(110)晶面的这种再构作用。

在 Pt(110)晶面上出现振荡的诱导期(在低 T 时)是由于小晶面化引起了 p_{CO} 中的振荡窗口向所选择的参数值转移[85];另外,还可以观察到由小晶面化导致振荡周期剧烈增大,和非小晶面化的表面相比可高达 100 倍[80]。从动态学来看,小晶面化过程除了快的 1×1 ⟹ 1×2 相变之外,还能诱导一个第二个慢时间尺度的使在中间 T 范围内形成混合型振荡[79]。小晶面化过程本身是可逆的,这已在振荡观察中显示出来,这里,小晶面化的程度(更精确地说,小晶面的倾斜角)将随反应速率的改变呈周期性地平行变化[80]。

在 CO 催化氧化的动力学振荡中,在高指数晶面上,如在 Pt(210)上[86]和由[001]区内所有定向组成的圆筒形 Pt 表面上[83]都已发现。因为洁净的 Pt(210)晶面没有再构,初看起来,简单的再构模型似乎并不适用于这一表面上的振荡。以后从 LEED 观测到的结果说明,Pt(210)表面在反应条件下小晶面化成了(110)和(310)定向[87]。这样一来,原来在 Pt 低指数晶面上已证明的真实的相转变机理,

也适用于这样形成的低指数晶面;包括小晶面化的内容在内[5],就可以用来解释在Pt(210)上的振荡出现诱导期以及在 $T<500$ K 和 $p_{O_2}\geqslant 10^{-4}$ mbar 时,振荡出现有限制的参数空间。

通过扫描隧道显微镜(STM)获得的 Pt(210)晶面小晶面化的真实空间影像如图 9-20 所示[88]。和 Pt(110)不同,Pt(210)的小晶面化是和催化活性相联系的,正如从结构弛豫所期望的那样,Pt(210)小晶面化的条件以及行为正好是 Pt(110)的补充[87]。

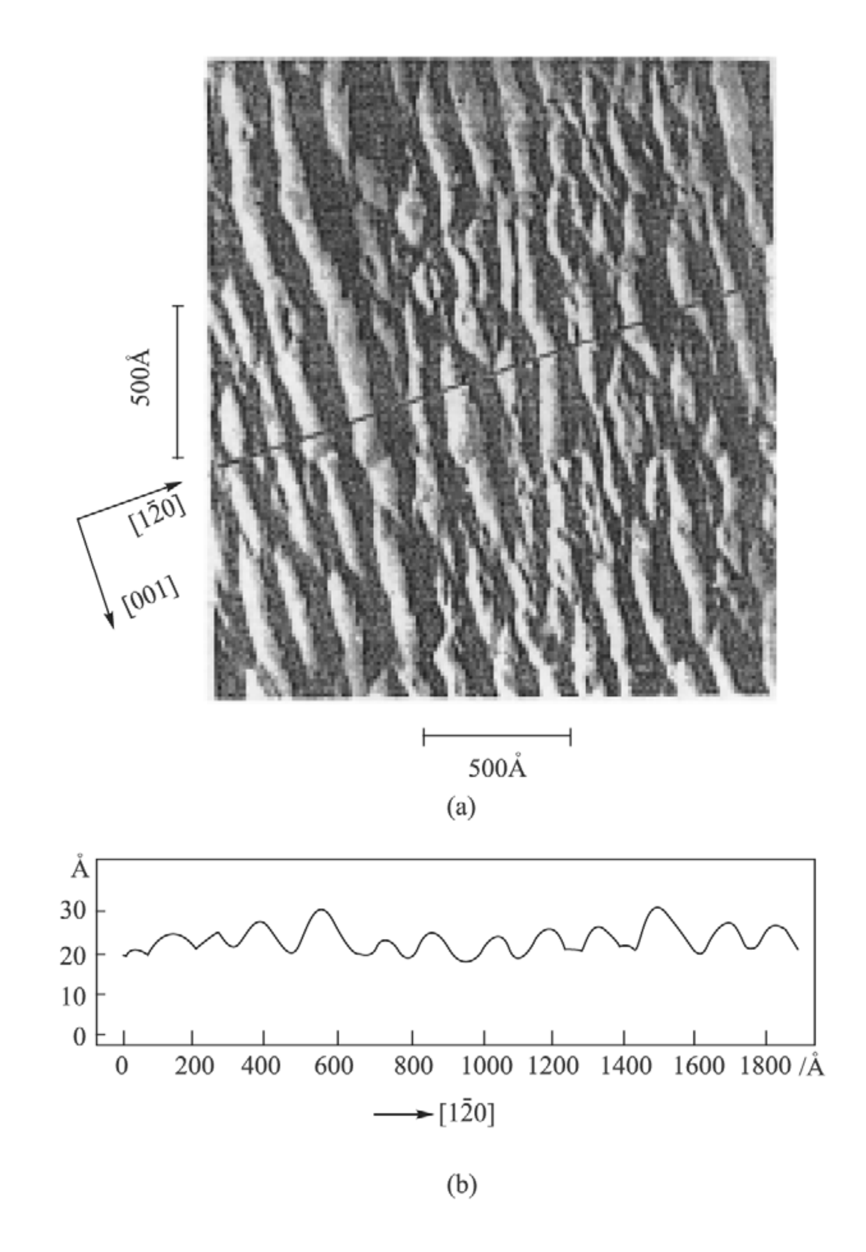


图 9-20 已在 CO 催化氧化中小晶面化的 Pt(210)晶面的 STM 影像(a);(120)方向上切割的剖面(b)[88]

3. 表面下的氧

热力学考虑指出,Pt 氧化物在应用于单晶实验的低压条件下是不能生成的[89]。但是有明显的实验证明,在某种条件下,在表面下面可生成氧物种,而且它

的存在和有无 Si 或 Ca 等杂质无关。由在 CO 催化氧化中已强烈小晶面化的 Pt(110)晶面的热脱附实验,发现了比化学吸附物种结合得更强的氧物种[90],在 XPS 能谱中,这种氧态可归属于 530 eV 处的宽 O_{1s} 峰。从机理上说,形成这种表面下的物种是和表面在小晶面化时的结构重排有关,因为小晶面化使氧更容易穿透进入深层[91]。

在最近用光激发电子显微镜(PEEM)研究 CO 在 Pt(100)和 Pt(110)上的催化氧化的实验中,观察到在某些情况下,随着反应前沿有一个功函数减少的区域[92]。对 Pt(100)已开发出一个制备这种状态的方法,并可用 TDS、AES 和功函数加以表征。结果指出,这种状态的功函数较之洁净表面的功函数约小 1 eV,同时能和氧的表面下布居结合起来,类似于已在 CO 于 Pd(110)上催化氧化时发现的表面下的状态[93]。至于振荡机理,表面下的氧物种原则上并不改变再构模型的真实性,但是它对机理还提供了额外的有兴趣的特点。

4. 数学模拟

Pt 单晶表面上振荡的数学模拟,其出发点是如前描述的 CO 催化氧化的 L-H机理。单独的 L-H 机理可以预见双稳定性。同时,相当数目主要用 ZGB 模型进行的研究,则集中在表面活性的和经 CO 中毒的状态之间的相变动力学[59,94,60]。为了获得振荡的解,L-H 机理的方程式还必须补充描述吸附质诱导的相变机理以转换吸附性质的附加项。这一描述 Pt(100)和 Pt(110)上振荡再构机理的数学模型已经用微分方程组(DE'S)和网络自动机(CA'S)二者公式化了。

首先开发的数学模型是一组由四个偶合的描述吸附质在 Pt(100)上六方和 1×1相上覆盖度变化和两个底物相之间相变的 DE'S 所组成[78]。如图 9-16 所示,模型可以重现由实验观察到的吸附质和底物结构的序列。详细过程可参阅文献[95~98]。

对在 Pt(110)上的振荡有一个稍有不同的三变数模型[59]。由于结构较为简单,更适用于进一步数学分析。现扼要介绍于下。

令表面成 1×1 状态的部位为 $\theta_{1\times1}$,而 1×2 的数量为 $1-\theta_{1\times1}$,这样就可以获得如下的方程组

$$\left(\frac{\mathrm{d}\theta_{CO}}{\mathrm{d}t}\right) = k_1 p_{CO}\left[1-(\theta_{CO}/\theta_{CO,sat})^3\right] - k_2\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}\theta_O$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\theta_O}{\mathrm{d}t}\right) = S_{O_2} k_4 p_{O_2}\left[1-\theta_{CO}/\theta_{CO,sat}-\theta_O/\theta_{O,sat}\right]^2 - k_3\theta_{CO}\theta_O$$

其中

$$S_{O_2} = \theta_{1\times1} S_{O_2}^{1\times2} + \theta_{1\times2}$$

$$\frac{d\theta_{1\times1}}{dt} = -k_5\theta_{1\times1}, \qquad \theta_{CO} \leqslant 0.2$$

$$\frac{d\theta_{1\times1}}{dt} = k_5\left[\sum_{i=0}^{3} q_i^3 \theta_{CO}^i - \theta_{1\times1}\right], \qquad 0.2 \leqslant \theta_{CO} \leqslant 0.5$$

$$\frac{d\theta_{1\times1}}{dt} = k_5(1-\theta_{1\times1}), \qquad \theta_{CO} > 0.5$$

式中：θ_{CO}，θ_O——CO和氧的覆盖度。

在方程中，k_1 和 k_2 分别代表CO吸附和脱附，氧的吸附用 B_4 模拟，CO和O之间的反应则在含 B_3 的项内，$1\times1 \Longrightarrow 1\times2$ 相变的动力学在上面最后的方程中作为一个活化过程来描述，这里，表面结构弛豫至1×1相的量时，即为CO覆盖度所稳定。这里利用了一个多项式，来重现实验观察到的相变和覆盖度的关系。1×1的核只能在1×2相上于CO临界覆盖度0.2之外形成。再构的出现则要到 $\theta=0.5$ 时才能达到完全。

将这组微分方程积分，即可重现实验观察到的行为，以及最后的分叉图。再现了实验中看见的在很窄范围内存在的振荡(图9－18)。考虑到因小晶面化而引起慢的结构变化，这个模型已被扩展成了四变数模型，成功地模拟了在实验中观察到的混合型振荡[59,79]。

对在Pt(110)上 $CO+O_2$ 振荡还提出了另一个模型，这是根据文献[90]的实验结果公式化的。作者提出在振荡条件下生成了"类氧化物物种"，它的反应性要比化学吸附氧的低，同时对顶上Pt层的吸附性质做了修饰。

四、氧化氮(NO)的催化还原

NO用CO、H_2、NH_3 或烃类的催化还原反应已在Pt和Rh表面上做过深入研究。这两种贵金属催化剂是汽车催化转化器中使用的[169]。动态效应，诸如多重稳定性和速率振荡也在多晶催化剂、Pt(100)和Rh(110)等单晶表面以及Pt和Rh场发射尖端(FET'S)上进行过研究(表9－1)。

在各种各样的反应体系中，对NO在Pt(100)上用CO、H_2 或 NH_3 的催化还原了解得最好，所以这里将集中介绍这些反应。这三个反应存在着很类似的动态行为，其原因可归结为NO分解内在地需要空位以进行自催化作用。

1. NO+CO的反应

NO+CO在Pt上的动力学振荡最早是由Lintz等报道的，他们利用Pt带作为催化剂于等温条件下在 10^{-4} mbar的范围内研究了这一反应[170]。由Schuth和Wicke在大气压下于担载型Pt和Pd催化剂上进行的FTIR的实验中，记录到速率振荡达25 K的短程温度，也就是说，振荡是热动力学的[52]。

在单晶表面上，NO+CO反应中的速率振荡是由King等在很低的压力下

(10^{-9} mbar 的范围内),于 Pt(100)上观察到的[171]。以后在 Pt(100)上的振荡就成了许多详细研究的课题。诸如在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ mbar 范围内利用两种外部组合技术,例如反应速率,$\Delta\varphi$、LEED 和 FTIR 测定的研究[171~173]。以及利用 PEEM 的空间分辨测定的研究等[163]。在 Pt(111)和(110)上从未发现过振荡,这可归结为 NO 在 Pt(110)上只有 1%和在 Pt(110)只有 10%的相对低的分解概率,而在 Pt(100)上有约 60%的分解概率[174,175]。

NO+CO 反应在 Pt(100)上的振荡行为出现在如图 9-21 所示的两个隔离的温度窗中。表现出对基本底物的结构以及对同步程度都是不同的[163,176]。在低温窗处,不存在连续的速率振荡,表面只有一个局域尺度上的振荡(几微米),并且已由 PEEM 显示出来[168]。但是如果采用小的同步的 T 跃迁(1~5 K),那么就能把速率振荡激发起来,然后以小的周期数衰减。

和位于低处的 T 窗口不同。这里,振荡是在纯粹的 1×1 底物上进行的,在高的 T 窗口处振荡则在大的六方再构表面上发生,而且振荡还伴随着通过 1×1 ⟹ 六方的结构变化。观察到的连续的速率振荡在空间是一致的。

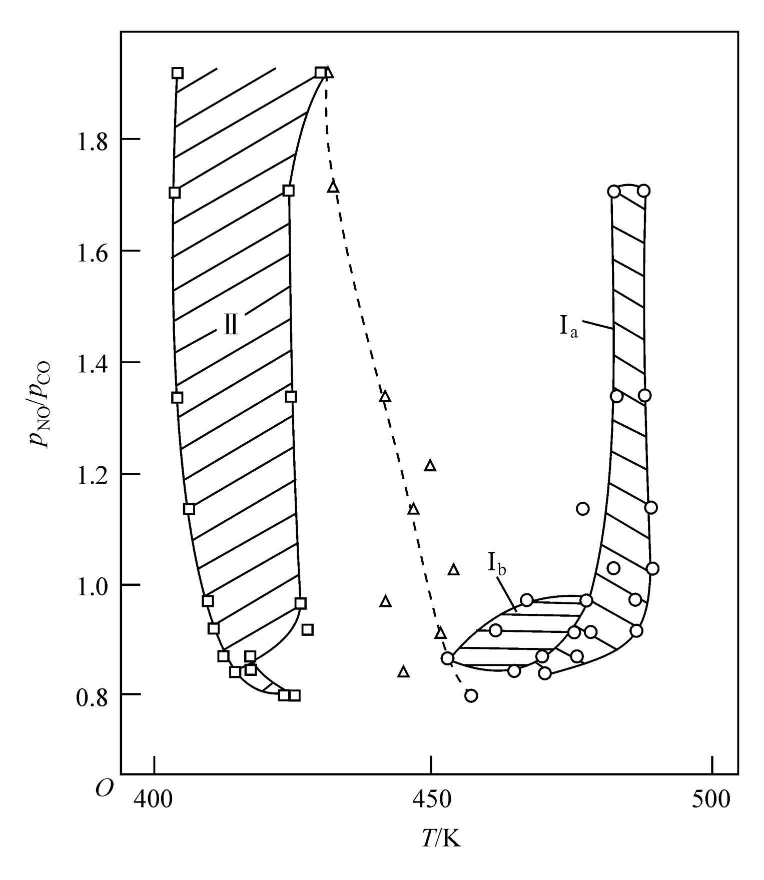


图 9-21 NO+CO 在 Pt(100)上于固定 $p_{NO}=4\times10^{-8}$ mbar 反应时存在振荡行为的范围

在两个振荡窗口的末端可以发现向恒定反应速率有趣的转移,这可以用图 9-22的分叉图显示出来[168]。在上部 T 边界上,振荡通过从小振幅的混沌振荡开始的 Feigenbaum 方案展开,而在低 T 边界上则是不连续的向固定反应速率的转移,则和开始形成空间-瞬时的花样结合一起[188,177]。

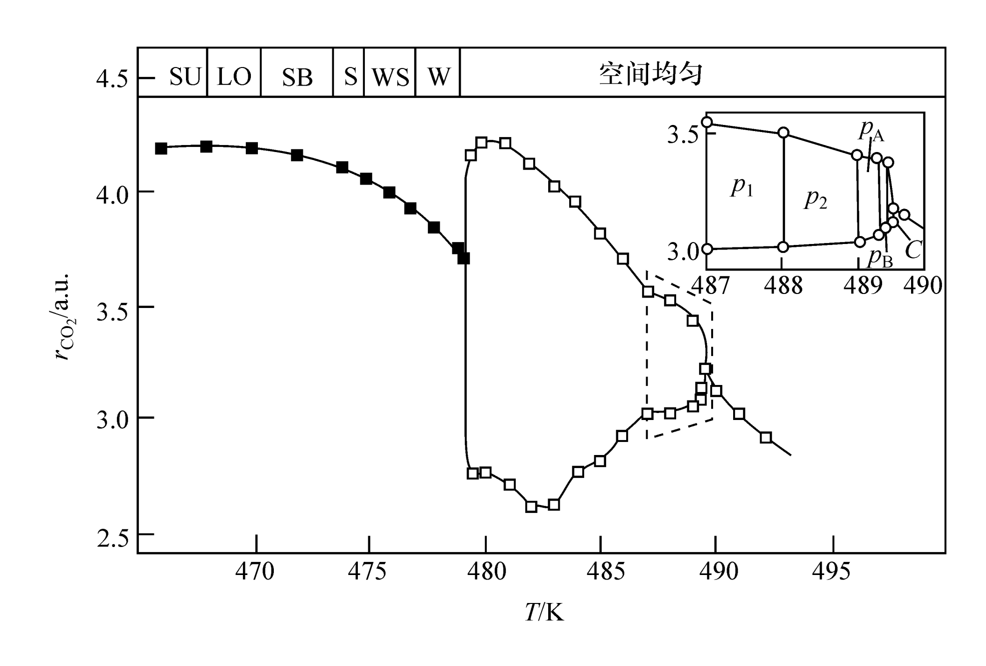


图 9-22　NO+CO 在 Pt(100)上反应时的分叉图

略去 N_2O 的生成不计，NO+CO 反应的机理可用以下系列步骤表示出来[176]。

$$CO + * \Longrightarrow CO_{ad} \quad (1)$$

$$NO + * \Longrightarrow NO_{ad} \quad (2)$$

$$NO_{ad} + * \Longrightarrow N_{ad} + O_{ad} \quad (3)$$

$$2N_{ad} \Longrightarrow N_2 + 2^* \quad (4)$$

$$CO_{ad} + O_{ad} \Longrightarrow CO_2 + 2^* \quad (5)$$

在这一系列中，慢的速率控制步骤是步骤(3)中的 NO 分解，这需要一个附加的空位才能进行，因为有较之 NO 分解时消耗掉更多的空位，将在以后形成产物的步骤中产生。这对产生空位来说，就成为一个自动催化行为。这一自动催化作用可以说明存在所谓的“表面爆炸”即在程序升温反应(TPR)中存在 NO 和 CO 在 Pt(100)上的共吸附[178,179]并形成很窄的产物峰(FWHM≈2～5 K)。

上述机理中的自催化作用也是速率振荡的主要推动力，这已在根据(1)～(5)步的三变数模型公式化时显示出来[176,180]。在这个模型中，结构上的转变并不起作用，所以它可以用图 9-16 中低处 T 窗口的振荡来描述。对三变数模型，已经有了一个详细的分叉分析[180]。

和吸附质诱导的 1×1 ⟹ 六方相变相结合，三变数模型可扩展到六个变数[176]。最后的模型可以定性地很好重现高处 T 窗口发生的速率振荡，这就和相变耦合起来了。因为六方相对 NO 分解是无效的，催化活性由 1×1 底物的含量所决定。对 NO+CO 在 Pt(100)六方相上的反应已由 Hopkinson 和 King 提出过一个修饰过的模型，这里，他们把最近在 CO/NO 反应中测得的由诱导发生的六方再构的 1×1 相生长动力学结合了起来[191]。由于只是定性地符合，该修饰模型对定量地描述高 T 窗口处的振荡也还存在缺点。

定量描述高T窗口处NO+CO反应的主要困难之一可归结为结构缺陷的作用。由于NO解离的结构敏感性，缺陷对Pt(100)六方相的催化活性具有明显的贡献[176]。缺陷性质怎样被NO+CO反应本身所修饰已被Uchida等做的反射电子显微镜(REM)研究得出：在反应影响之下，起始的直线阶梯的边发生了曲折[182]。

2. $NO+H_2$ 和 $NO+NH_3$ 的反应

$NO+H_2$ 和 $NO+NH_3$ 的反应对研究振荡表面反应出现了一个新问题，那就是它们包含着许多反应途径的复杂化学网络，所以不仅是反应速率，还有选择性，都可以进行振荡变化[183,184]。在 $NO+NH_3$ 反应中，主要的产物通道，可用以下两个方程

$$6NO+4NH_3 \longrightarrow 5N_2+6H_2O$$

$$8NO+2NH_3 \longrightarrow 5N_2O+3H_2O$$

描述而在 $NO+H_2$ 的反应中，N_2 和 NH_3 二者都将按照反应

$$2NO+2H_2 \longrightarrow N_2+2H_2O$$

$$2NO+5H_2 \longrightarrow 2NH_3+2H_2O$$

生成。还有极小量的 N_2O 也可以作为反应产物出现[183]，$NO+NH_3$ 反应在Pt上的速率振荡已在高压(范围为几毫巴)做过研究[185,186]。

在Pt(100)晶面上，$NO+NH_3$ 反应的速率振荡也已在低压下(10^{-2}～10^{-5} mbar)，对速率、$\Delta\varphi$、LEED和PEEM等作过测定[168,187,188]。在Pt(100)晶面上，也曾对 $NO+H_2$ 体系做过研究[183,162,189]，这涉及对振荡反应的比较。这两个体系存在着几乎相同的动态行为，$NO+H_2$ 在Pt(100)上的反应，已由Cobden等鉴定为“确定的混沌”[162]。用PEEM研究这个反应体系时指出存在着反应前沿的传播[190]。

从机理上讲，$NO+H_2$ 和 $NO+NH_3$ 两个反应在高温下的振荡看起来十分类似于Pt(100)/NO+CO的体系。因为所有三个体系都存在类似的滞后效应和显示出在大的六方再构表面上进行的速率振荡。接着的数学模型也可与Pt(100)六方/NO+CO类似的公式化[184]。这个模型可以对两个体系很好地描述振荡以及速率的滞后现象。在 $NO+NH_3$ 反应的振荡机理中，包含着1×1 $\Longrightarrow$ 六方相变内容，这已由LEED以及PEEM测定并在图9-23中显示出来[187,168]。在PEEM像中见到的三个程度明显不同的灰色就是通过包括1×1 $\Longrightarrow$ 六方相变的表面结构循环转换鉴定出来的。

和Pt表面进行比较，Rh有一个对NO解离很高的效率。$NO+H_2$ 以及 $NO+NH_3$ 反应在Rh上的振荡行为，首先是在 10^{-6} mbar的范围内，用场电子显微镜发现的[7,192]。在Rh(110)晶面上，$NO+H_2$ 反应的振荡行为，则是在 10^{-6}～10^{-5} mbar范围内发现的，但是，这些实验强调的并不在于有关振荡的复杂机理方

面，而更多的是这些反应中不常见到的化学波方面[140,106]。

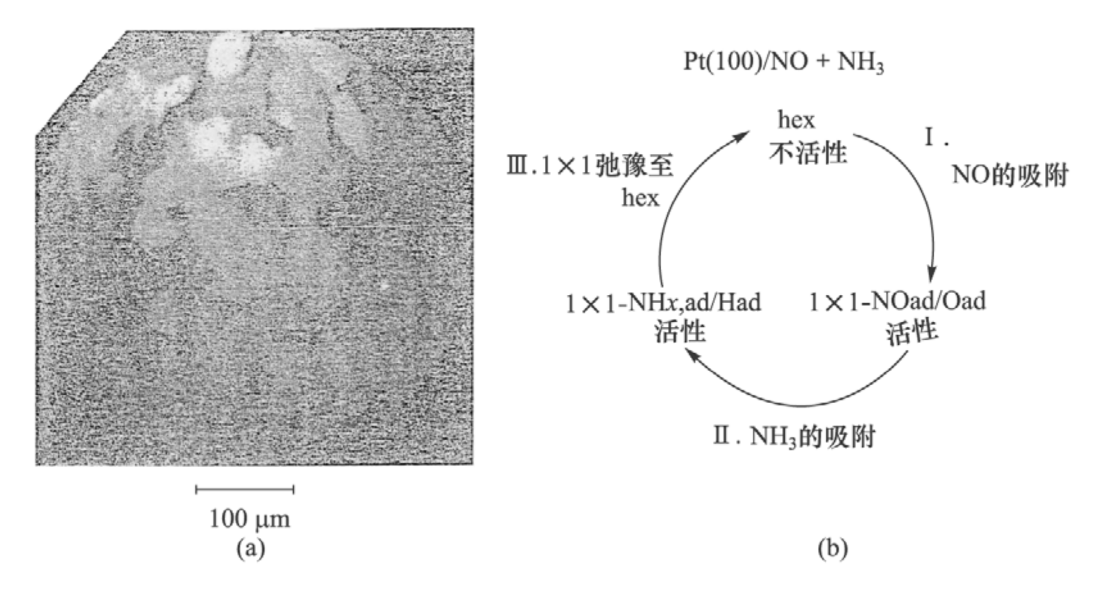


图 9-23　$NO+NH_3$ 在 Pt(100)上反应时，显示动力学振荡时形成吸附质岛的涨落

五、空间瞬时花样——化学波的形成

在一个振荡的表面化学反应中；如前所述必须有几种同步机理以产生宏观的速率变化；否则，由于不可避免的空间非均匀性，不同的局域振荡就会把速率均化成一个稳定的反应速率，原则上讲，有三个可能的同步机理。其中传热无疑是高压下（$p>1$ mbar）非等温实验中的主要偶合形式，只有表面扩散和气相偶合才和单晶的研究有关（$p<10^{-3}$ mbar）。如果只有扩散偶合，那么产生的花样类型已做过深入分析，因为这种情况也存在于液相化学反应的体系之中[100,101]。已在这种反应体系中观察到最典型的有目标花样和旋转螺旋波。这些花样的主要特征是这样：它可以定义为“在空间以恒速移动的陡峭浓度梯度”的化学波。这早为 Luther 所认识，他于 1906 年指出，只要包含有如下的自催化反应：$A+mX \longrightarrow nX(n>m)$，就能够产生这样的化学波，同时，如果自催化组分 X 允许扩散的话[102]。化学波或反应前沿的速率 c_f 可由

$$c_f \approx \sqrt{D_X K}$$

给出。其中，K 为准一级反应常数；D_X 为 X 的扩散系数。

化学波能成为简单反应前沿，或者形成脉冲、螺旋、目标花样或者甚至更复杂的花样，包括化学微扰。除了这些空间-瞬时花样之外，在反应-扩散（R-D）体系中还可能形成另一些花样，例如，以 A. M. Turing 命名的 Turing 结构。在他 1952 年的第一个工作中首先提出了它们的存在[103]。Turing 结构是在 R-D 体系中产生的稳定的浓度花样，如果相对于由于扩散产生对均匀性微扰的均匀状态是不稳定的话[100]，这种花样也已在表面反应中发现。

尽管表面反应和液相反应二者都是反应-扩散（R-D）体系，毕竟有着基本的差异：作为固定底物的后果，吸附物种移动的几何学，表面扩散一般是各向异性

的[105]。这不仅能使原来成圆形的花样发生椭圆形变形，而且还会产生新的在各向同性介质中完全不知的现象[106,107]；另外一个重要区别是在表面上还有吸引和排斥的相互作用，导致依赖于引起反应前沿收缩或扩大的扩散系数的覆盖度[108]。在微观尺度上来考察花样形成时这样的效果特别重要，这已在利用场电子或场离子显微镜的实验情况下所证实。

和液相反应最重要的差异很可能是表面反应存在着通过气相的整体同步作用[57]。在等温条件下，这种整体偶合形式是因反应产生的物料不平衡造成的分压变化引起的。在典型的实验条件下，这种变数只有小于百分之几的大小，但是，如果没有局域压力梯度的话，就能以同样途径而且实际上毫无延缓地，即弛豫时间 <1 ms影响到达表面的所有部分。这样就可以获得一致的振荡表面。在应用电热线的高压实验中，也存在整体偶合，因为通过控制形式引入了一个整体施强，这可以是恒电流、恒电压或者恒电阻[109]。

催化剂表面一般是不一致的，因此，为了显示空间-瞬时花样，这种性质就成了严重问题，因为这无法确定观察到的花样是由于这样的缺陷，还是由于真正的对称性被破坏造成的。此外，如果表面不一致，有差别的部分就会偶合在一起，给出性质不同于每个孤立子体系所能给出的新的动态行为[110,111]。所以，对这种实际体系的空间-瞬时花样的分析就变得相当复杂。这就只有依赖于如何抽提和简化与动态学有关的各个方面的方法了。一个这样的方法是 Karhnen-Loeve 分解，也就是众所周知的严格意义上的正交(orthogonal)分解法(POD)[112]。这个方法始用于湍流水力学中以鉴定黏合结构，同时，现已成功地用于表面催化反应[113]。读者需要利用该方法时，可参考有关文献，在此不予详细介绍。

1. 非等温体系

在剧烈的非等温反应中，传热通常要比扩散偶合快得多，同时因为和速率成指数关系，热偶合常常是高压实验中的主要偶合形式。在常压下的振荡反应中经常发现有几十度的温度变化[10]。在这样的实验中热传导是起决定性的因素。所以在研究中把成圆盘、环、带、线等成整体型的催化剂和担载型的催化剂区分开来是很重要的。这里，温度的局域变化能够通过同时使用几个热电偶或者更方便地使用由 Barelko 首先引入的红外热谱来测量[114]。

已对 CO 在担载型催化剂上催化氧化时的局域温度变化进行过测量[40,115,116]这些结果指出，局域行为明显偏离积分速率测量，同时热偶合的强度可以决定催化剂的动态行为。改变各个颗粒之间的热接触，可以得到不同程度的同步，范围可从各个颗粒相互无关的振荡的有限情况到完全同步[116,117]。另有几个小组已在固定床反应器中跟踪热波进行了检测[118]。但是证明传热并不总是主要的偶合形式。有人在 Pd/分子筛催化剂上发现，p_{CO} 振幅变化不大时就足以使局域振荡同步[119]。CO 在 Rh/SiO_2 上催化氧化时，曾观察到热点的移动，但是 Karhunen Loeve 分解

表明,主要的动态学确实是低维的[40]。但是,利用一个可以控制 CO 入口压力的电视自由反馈体系可把反应在活性分支上稳定下来[40]。

对整块催化剂可以依据催化剂的几何形状分为 1D 体系(线、带、薄环)以及 2D 体系(圆盘、箔、板)两类。典型的线、带状催化剂都是电热的,而在圆盘、箔等情况下则由炉子从外部加热或(和)由反应热自身从内部加热,为了取代整块催化剂,也可以把金属蒸发到非金属的底物上,如蓝宝石[120]。

由 CO 在仅由反应热加热的 Pt 线上催化氧化时观察到的速率振荡,可以解释偶合对动态行为的影响[121],切割成两个 Pt 半环上的振荡明显不同于完整环的。在电加热的线上还研究过 NH_3 和乙烯在 Pt 线上的氧化[114],发现在这样的体系中存在着驻波和移动波。图 9－24 示出了形成的驻波前沿,这是在固定的平均温度被强制的情况下由 NH_3 氧化时获得的。另外还研究了 CH_3NH_2 在 Pt 线上的吸热分解,得到了移动波以及独立的振荡部分[38,122]。

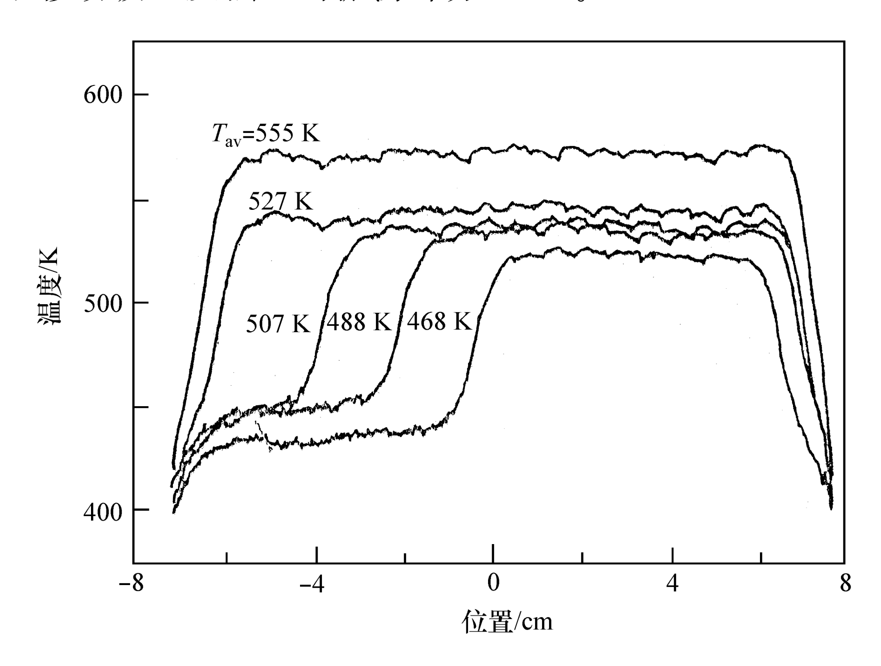


图 9－24　NH_3 氧化时薄 Pt 带的温度外形在平均温度 T_{av} 时,观察到了驻波前沿

Sheintuch 曾经指出,恒电压或者恒平均温度的条件表示对整体的强迫,这就会发生对对称性的破坏,从而形成空间-瞬时花样[123]。能在不同控制条件下发现分叉图已由 Luss 等在电热铂带上研究丙烯和氨的氧化时所确认[61,122],他们发现了稳定的花样以及移动的前沿,与后者相应地还有宏观的速率振荡。如图 9－25 所示,依角的位置不同,脉冲使它的速率和形状都发生了变化,这种变化是通过反应速率的宏观振荡反映出来的。

在 2D 体系中,最后的空间-瞬时花样一般要比 1D 中的更为复杂,利用 IR 热谱法对 Pt 箔上 H_2+O_2 反应摄影,可以观察到活性中心以及反应区域的扩展[124]。Luss 等还发现 Ni 圆盘上 H_2+O_2 反应有复杂的花样[113]。利用 Kerhunen-Loe've 分解来测定花样,能够在圆盘周边区域内鉴定出两个起搏器。

对非等温体系中花样的分析,一般均以所谓的热动力学模型为基础[109,125]。

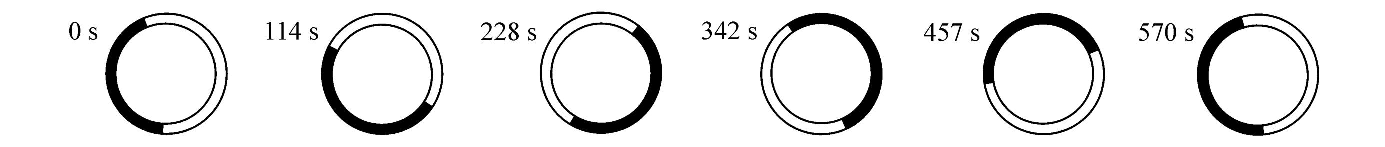


图 9-25　H_2 在直径为 3.5 cm 的 Ni 环上氧化时观察到的周期性转动温度脉冲，从白色转移成黑色的温度范围相当于 500～660 K

这些模型都依赖于一个假定，即主要影响是由反应放出的热量和热扩散引起的。结果是反应的化学被减少到了单一的参数，同时吸附质的表面扩散也被略去不计了。基本方程有如下形式

$$\varepsilon\frac{\partial T}{\partial t}-\frac{\partial^2 T}{\partial X^2}=f(T,\theta,I)=Q_R-Q_{EX}+Q_H(I)$$

$$\frac{d\theta}{dt}=g(\theta,T)$$

式中：Q_R——反应产生的热量；

Q_{EX}——和周围交换的能量；

$Q_H(I)$——表面用电流 I 加热时产生的热量；

$g(\theta,T)$——描述表面反应的化学，常常只和最重要的影响，如反应部位为慢脱物种所堵塞等相联系。

对分叉图的一般分析已由 Vance 和 Ross 报道[126]，这是按简单单分子步骤进行的放热反应中获得的。上面谈到的各种热动力学模型已由 Barelko 等[125] 以及 Sheintuch[127]、Luss 和同事们[109] 进行过分析。后一个小组还对由电热线或带获得的花样完成了广泛的数学模拟，并已找到了许多的解，包括稳定前沿、沿一致方向移动的或者来回移动的振荡前沿、呼吸脉冲以及不规则的花样，后者则相应于混沌时间系列。

2. 单晶表面的化学波花样——等温体系

1) CO 催化氧化

显示单晶表面上等温振荡中存在着反应传播前沿的第一个空间分辨实验，是由所谓的扫描 LEED 技术在 Pt(100)/O_2+CO 中完成的[78,128]，接着，使用了两个 Kelvin 探针的实验以显示振荡单晶表面不同区域之间的偶合[83,129,130]。所有这些实验一般说来只有约 1 mm 很差的空间分辨率。研究单晶表面上花样形成的惊人突破是引入了光发射电子显微镜(PEEM)，可以产生空间分辨率达 0.2 μm，和电视图像(40 ms)的时间分辨[31]。

此后几乎所有存在速率振荡的 Pt 和 Pd 单晶反应体系都用 PEEM 做了研究。其结果是：所有振荡体系都能形成空间-瞬时花样，但是规律性的程度并不相同，花样的规律性反映在速率振荡的规律性之中，而后者主要由气相偶合的效率所决定，

因为偶合形式担负着一个振荡表面的长程同步作用。

以往 CO 在 Pt(110)上的催化氧化已为空间-瞬时花样提供了最丰富的多样性。这里已发现过目标花样、转动螺旋波、孤独的氧脉冲、驻波以及化学扰动等。一系列显示该反应体系中目标花样的 PEEM 图像示于图 9－26 中。这里有几个以不同频率周期性地发射波的起搏器,可以看到已为均匀的振荡背景所包围。在这些图像中,由于覆盖 CO(亮的)和覆盖 O(暗的)表面之间有相差高达 300～500 meV 的脱出功而产生了对比。目标花样的椭圆形形状反映了 CO 的表面扩散是各向异性的,沿(110)定向的槽的快,而沿与之垂直方向的则慢(图 9－15)[105]。

在图 9－26 中看到的一致的振荡背景,反映出气相偶合的同步效应。在高温下(T>500 K)还可以找到一个新型的花样,这也必须归结为气相偶合的结果,也就是得到了如图 9－27 所显示的驻波花样[132,133]。在图 9－27 中,波成为长条形的,但是把黏合动态行为不同的区域分开的动态位错也能同时发生,这样又会产生一个 2D 菱形花样。

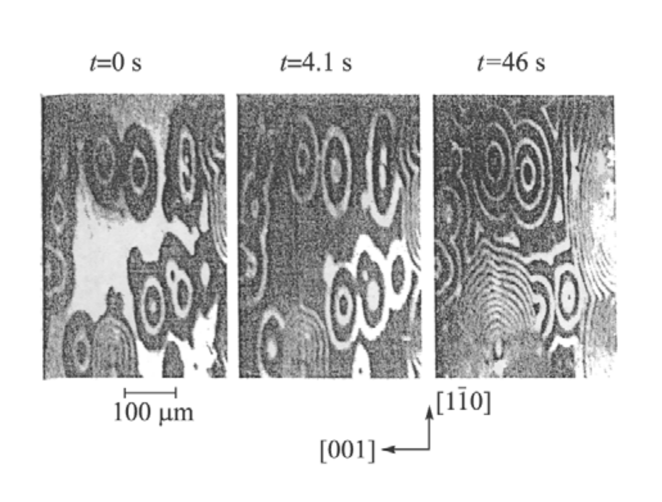


图 9－26　CO 在 Pt(100)上催化氧化时动力学振荡中显示目标花样以不同制动频率展开时的图像[132]

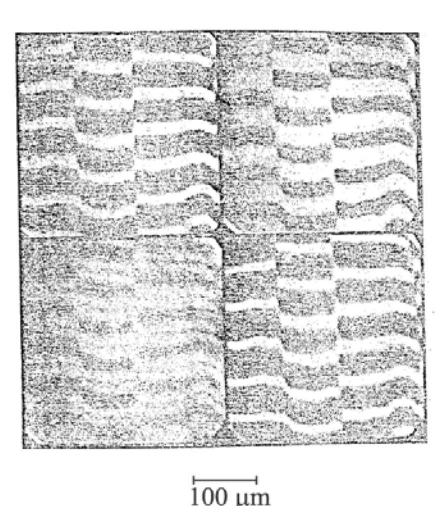


图 9－27　和 CO 在 Pt(110)晶面上快速动力学振荡同时发生的驻波花样[132]

与 Pt(110)不同,在 Pt(100)上还没有发现过规则花样[75,134]。看起来气相偶合在这个晶面上对振荡不起作用,这从图 9－18 示出的在很宽范围内存在振荡就很容易看出,这是因为表面对分压变化不大时不太敏感的关系[57]。典型的在 Pt(100)上非周期性地振荡就是缺乏同步作用的结果。CO 在 Pt(110)上催化氧化中通过气相偶合的同步作用已经通过把单晶切割成两部分而后在两个分割部分上分别进行的振荡实验所证实[129]。

在 Pt(100)上,前沿传播的详细过程已利用 PEEM、LEED、MEM 和小面积 LEED(采样的面积,直径为 18 μm)等相结合的测定方法显示出来[108]。如果 CO 饱和层用氧来滴定,那么反应前沿就会在阶梯边上慢慢下降,而在梯台上的传播就变得很快。这样就会产生一种停和走的移动,这时前沿的轮廓可由如图 9－28 所

示的由一组有序的 CO 覆盖层的组成。这一实验现象能用 CO 经由阶梯慢慢向下扩散以及 CO 吸附物种之间存在相互作用,从而引起依赖于 CO 扩散不变的强覆盖度来解释[108]。

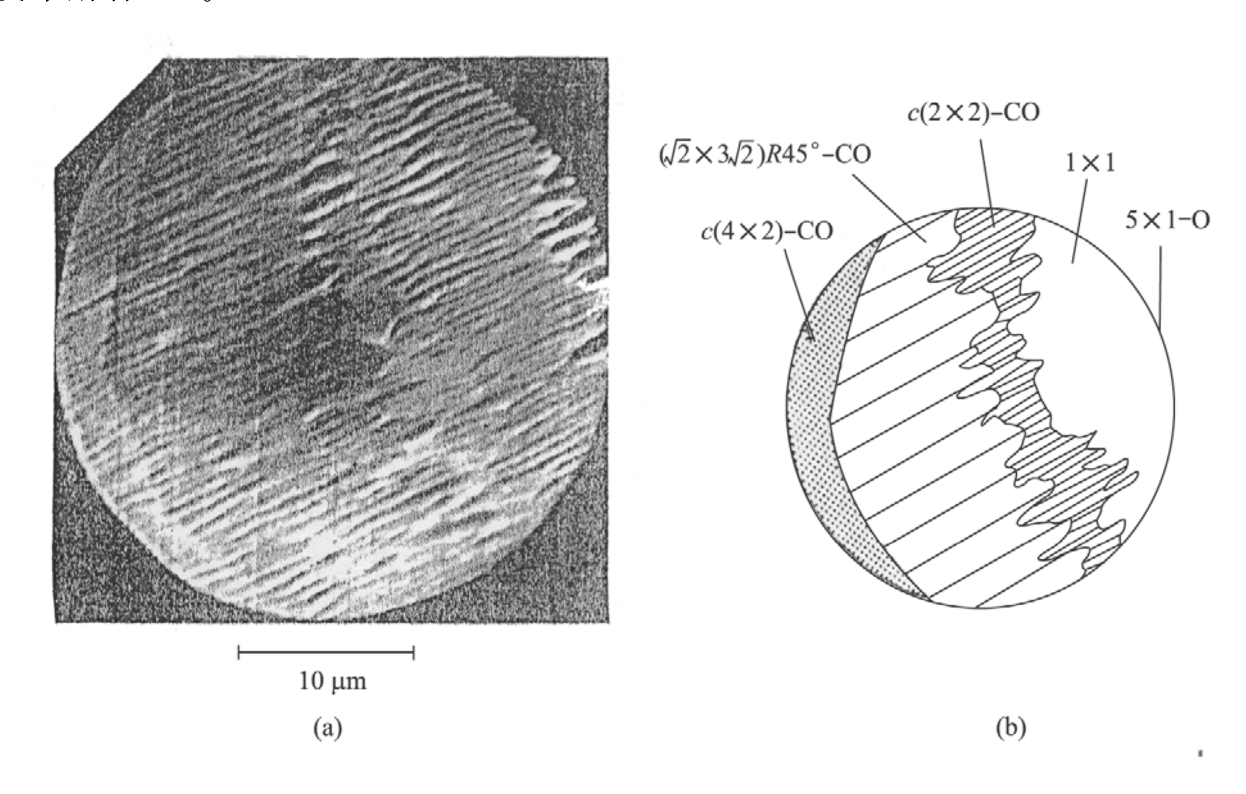


图 9-28　当 Pt(100)中的 CO 覆盖层为氢活化移走时($p_{O_2}=2\times10^{-6}$ mbar)前沿轮廓中不同吸附质相的反射电镜(MEM)图[135]

在用多晶箔的 PEEM 实验中[136],相当于 Pt 三个低指标晶面的不同颗粒的定向,可以从它们的反应性和从单晶研究中已知的空间-瞬时花样的形成鉴定出来。图 9-29 显示出的是在(110)颗粒上形成螺旋的 PEEM 像。

2) NO 的催化还原

NO 在 Pt(100)上的还原,在 NO+CO 反应中,Pt 上形成的花样,已由 Veser等用 PEEM 在 Pt(100)晶面上以及在圆筒形 Pt 单晶表面上(轴 Ⅱ[001])作过研究[163,177]。在圆筒形 Pt 表面上,动态花样以及因此振荡行为的研究被限制在窄的绕(100)定向的范围内,因此,十分类似于 Pt(100)。在两个振荡 T 窗口的低处(图 9-21)可以观察到如图 9-30 所示的周期性波线以及螺旋形波。外表看来,并没有长范围的同步,因此就不存在速率振荡。

NO+CO 反应在 Pt 上的特征是其强烈的结构敏感性,这一性质也反映在化学波的花样中,因为缺陷也常常作为波和决定传播反应前沿的启动中心。NO+CO 反应的结构敏感性,显然,也是为什么在圆筒形 Pt 表面上,可以见到高度不规则的原因[163]。利用 Karhunen-Loeve 分解,Grahmn 等已把这种表面上看起来复杂的花样分解成为少数模型,也就是说,实际的反应动态学是低维数的[191]。

气相偶合看起来在低 *T* 窗口中,对振荡并不发挥作用。但是这个模型在高 *T*

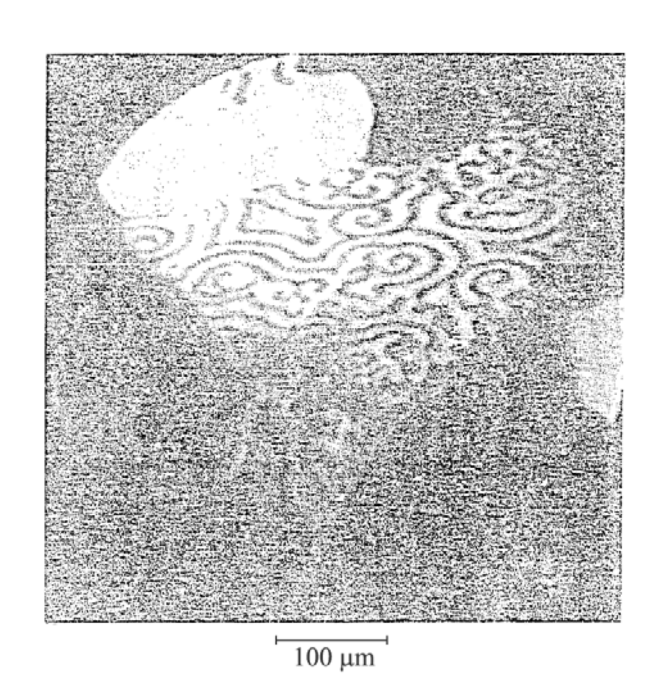


图 9－29　由多晶 Pt 样品获得的 PEEM 像，示出了在 CO 催化氧化中不同颗粒的不同行为

在(110)颗粒上有几种螺旋形扰动，而在别的颗粒上仅简单显示了定态行为，即不是为 CO 就是为 O 所覆盖[136]

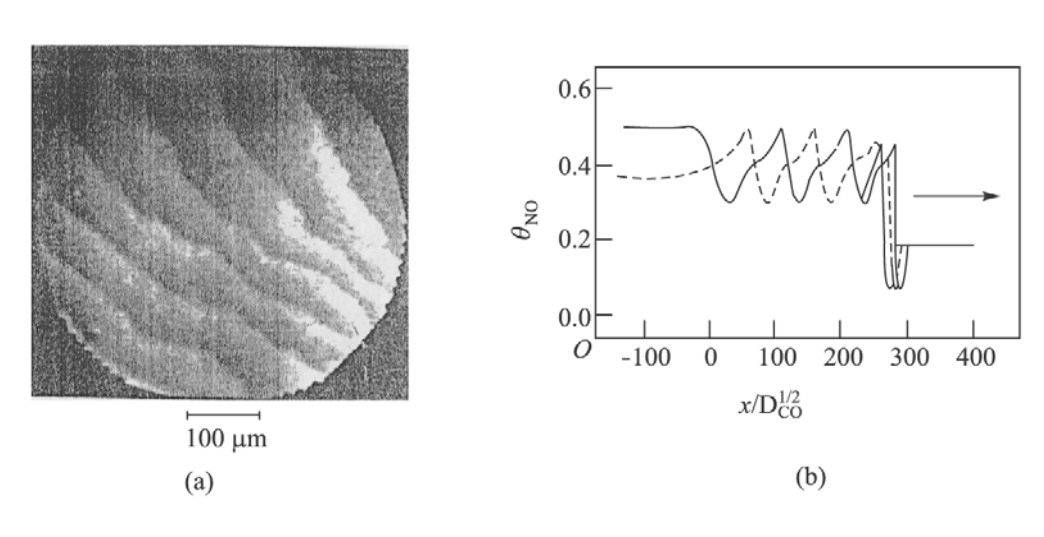


图 9－30　NO＋CO 在 Pt(100)－1×1 上反应时的化学波

窗口处，却变得十分重要。这里，负担起了空间的均匀表面(图 9－22)[163,177]。高温时振荡机理中 1×1 ⇌ 六方相变内容被看作对气相偶合的高效率起着决定性的作用。因为依赖于临界覆盖度的相变，包含着对小的分压变化有高的敏感性[74]。正如图 9－22 所示，随着温度的下降，速率振荡就倒塌成为不连续转移，表明整体偶合被破坏的这一转移，是在表面缺陷变为超临界和开始发射波时发生的[177]。

在 Pt(100)上的 $NO + H_2$ 和 $NO + NH_3$ 两个反应也是 PEEM 研究的对象。在非振荡条件下，Mundshan 和 Rausnberger 研究了 $NO + H_2$ 反应由降低 p_{NO} 所引发的反应前沿的传播[190]；在 $NO + NH_3$ 的反应中，当经历振荡的温度窗口时，

遇到了一系列表明同步程度不同的各种花样[179]。如图 9－31 所示。和 NO＋CO 反应类似，可以找到在高温时的均一表面上的速率振荡。但随着温度的下降，就会有花样形成，而且一直到最后花样开裂为表示一种化学干扰状态的小区域。

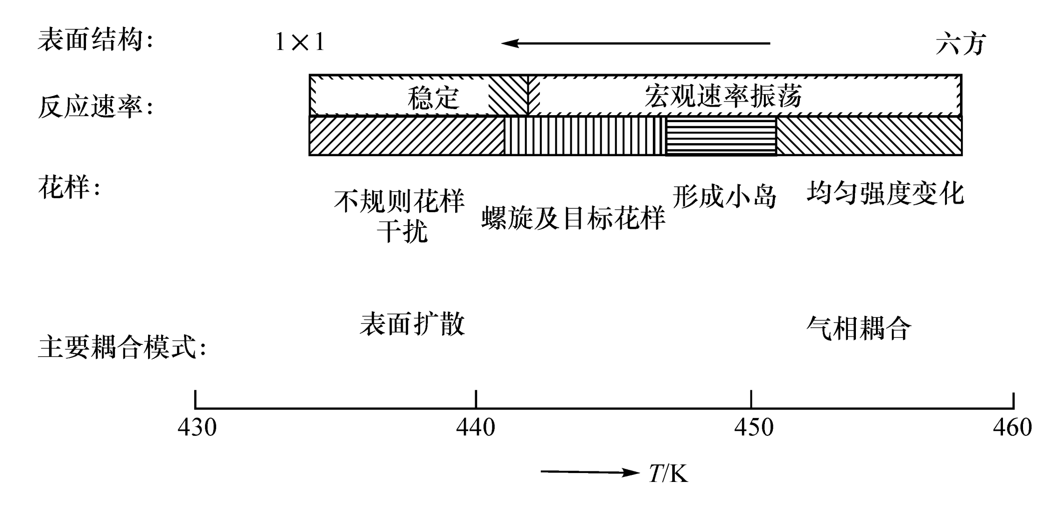


图 9－31　$NO+NH_3$ 在 Pt(100)晶面上反应时观察到的宏观速率振荡和各种空间花样的温度范围一览图

3. 化学波花样的分析

为了对不同类型的化学波花样进行分类，通常要在①双稳定的；②可激发的；③振荡的三种模式之间区分[100]。在双稳定的模式中，两个稳定的定态可以通过传播反应前沿发生转变；也就是说，分隔两个状态的界面可以这样移动；使不稳定的状态被取代。在可激发的模式中，需要有一个相当振幅的外部微扰以激发体系至一个强的动态应答[100,101]，激发之后，体系又返回至起始状态，由此它又再一次激发[137]。脉冲以及螺旋波就是可激发模式的特征。与需要外来刺激的可激发模式不同，振荡模式有其自己的自然频率，这对区分来说是重要的实验判据。

为了对化学波进行理论描述，必须在动力学方程中补充一个扩散项，已如方程式 9－11所示。但是为了真实地描述表面扩散，式(9－1)中简单的 Laplace 项还必须用 $\partial/\partial_x[D_i(c)\partial_c/\partial_x]$ 取代，以考虑覆盖度与 D_i 的关系 与此类似，对各向异性的扩散，还要对不同方向考虑各自的扩散项。为了简化分析，分压 p_i 常常被处理成常数。但是为了计算整体偶合，方程中还必须加入表示反应中物料平衡 p_i 的方程才算完整。

在理论描述中，可以依赖于从研究振荡流体反应借用的概念。但是各向异性扩散、整体偶合或者依赖于覆盖度的扩散还要加上一些基本的新的效应。如前所述，在单晶表面上形成的花样，对 CO 在 Pt 表面上催化氧化已经做过相当深入的分析[8～10]，而对 NO 在 Pt(100)和 Rh(110)上的催化还原还只有不多的报道[138～140]。

1）双稳定性

在一个双稳定的体系中，两个状态只有在等稳定点处才能共存。在别的参数值处，较不稳定的状态就会被一个移动着的界面所推出[60,100,140]。这样一种双稳定体系，例如 CO 在 Pt(111)上的催化氧化，这时一个主要为氧覆盖的和一个主要为 CO 覆盖的表面就是两个稳定态。对这种产生依赖于前沿速度参数的体系，已有人根据 CO 催化氧化的双变数模型进行过理论分析[142]，对在 Pt(111)/CO＋O_2 中的前沿传播也已利用 PEEM 做了实验研究。

根据基本考虑可以指出，前沿速度 c 的曲率依赖性服从于弛豫 $c = c^0 \pm D/R$[100]（其中 c^0 表示平面波前沿的速度；D 为扩散系数；$1/R$ 为曲率；符号±依赖于前沿是凹的还是凸的)，从这些关系可以推导出一个对了解表面上形成花样起决定作用的性质，那就是前沿成核的临界半径 r_c，后者只要取 $c = 0$ 就能获得。利用可信的 CO 扩散的实验值，即能估算出 CO 在 Pt 上催化氧化中的临界半径，其大小约1 μm。据此，只有宏观的缺陷，但不是像阶梯那样的原子尺度的缺陷才能引发反应前沿。

2）脉冲和螺旋波

在一个可激发的模式中，激发常常被限制在一个以一定速度进行空间传播的范围内[100]。1D 的解可以脉冲表示，而在 2D 中，激发区域典型地可以扩展形成一个转动的螺旋波。脉冲以及螺旋波都已在表面反应中发现。

氧的脉冲实验开始在 CO 在 Pt(100)上催化氧化中进行，通过激光脉冲，从 CO 覆盖的表面局域地解吸一些 CO，这样就形成了反应核[143]。在 CO 在 Pt(110)上的氧化中，PEEM 指出，存在着 CO 和 O_2 的脉冲[144,145]，根据三变数模型进行的理论分析显示出这些脉冲存在于挨近振荡范围的参数区域内[146]。

在 CO 在 Pt(110)上催化氧化中，观察到沿[001]方向形状和速度都不变的孤独的氧脉冲[144]，这些氧脉冲显示出一个明显的行为，因为在某些情况下可以看到，两个相碰的脉冲并不熄灭，而是连续地转移且不改变性质。因此就显示出如图 9－32(a)所示的“类孤立”的行为，这种类孤立行为可归结为表面缺陷的影响。如图 9－32(b)所显示的那样，根据三变数模型的模拟，就能够从本质上进行描述。如果两个氧脉冲在模拟时，在结构缺陷处，也就是在 S_{O_2} 更高的地区发生碰撞，激发就会继续存在并产生两个新的脉冲[147]。在不能形成螺旋的实验中，氧脉冲的稳定形状可追溯到表面扩散依赖于状态的各向异性。

螺旋波在反应－扩散(R-D)体系中是独一无二的，这还在 B-E 反应以及其他体系中发现过[100,101,137]，是一些理论工作者感兴趣的对象[148,149]。

在以往几乎所有在单晶表面上研究过的振荡表面反应中都发现过螺旋波。一个典型的显示是在 Pt(110)/CO＋O_2 中有不同转动周期的螺旋，如图 9－33 所示。初看起来它很奇怪，并未显示出有相同的性质。这种特性是由于下列事实确定的，即这些螺旋并不是自由的，而是被缺陷钉住的[150]。即使在一个很好制备的单晶

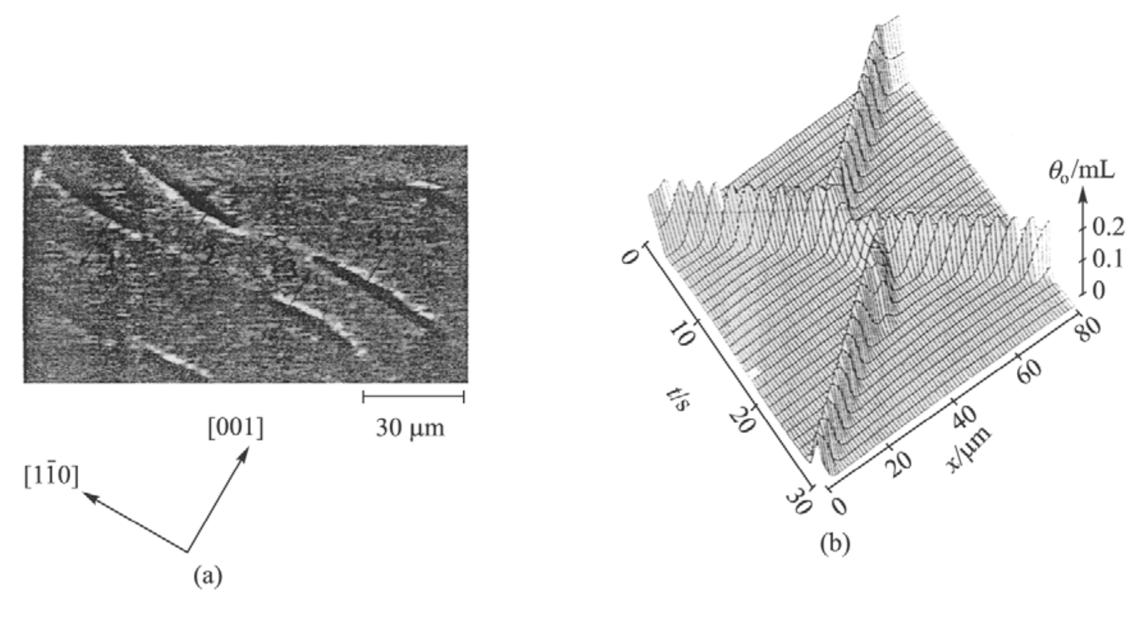


图 9－32　CO 在 Pt(110)晶面上催化氧化时氧脉冲的“类孤立”行为

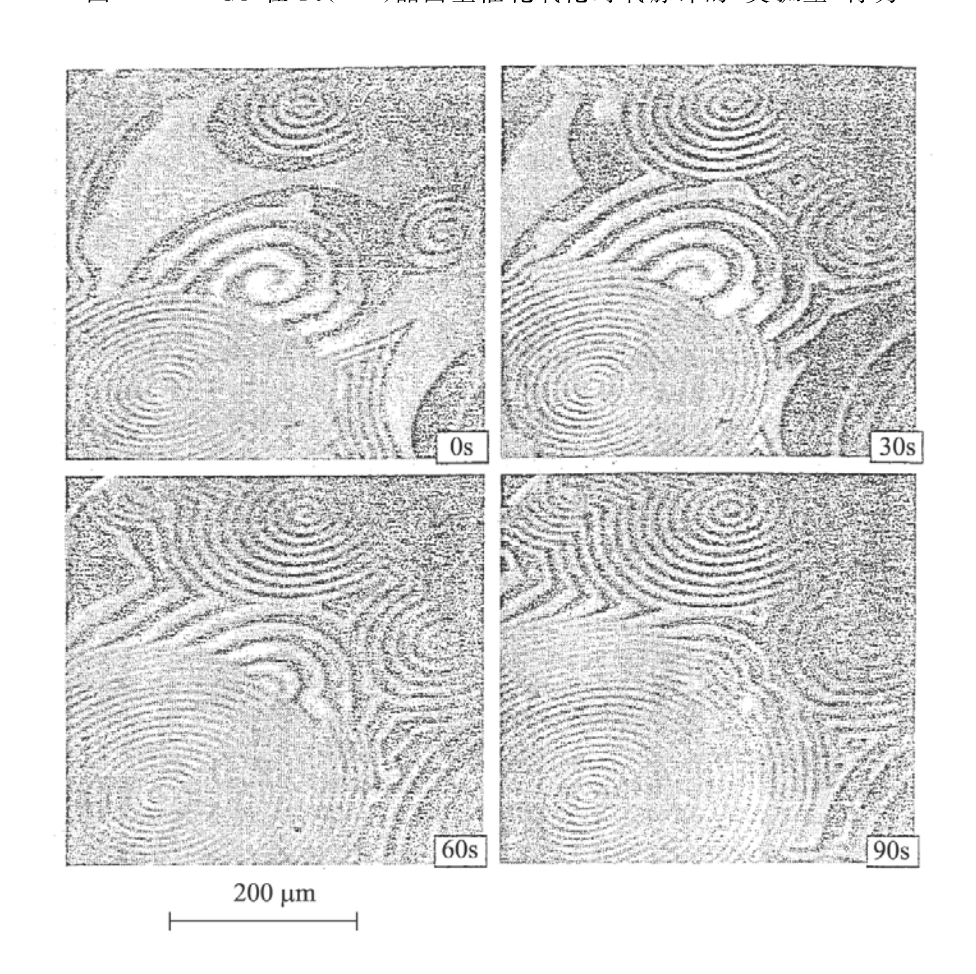


图 9－33　显示 CO 于 Pt(110)上催化氧化时转动周期和波长很不同的螺旋瞬时展开的 PEEM 像[145]

上也会有微观和宏观的结构缺陷,前一种可以用原子阶梯和位错来描述,而后一种则可简单地用光滑面被摩擦给出。一旦涉及波前成核或者螺旋被钉住,那就只与宏观的缺陷有关了。正如 Keener 和 Tysen 的工作所表明的那样[148],由于中心区域的大小不同(也就是螺旋绕缺陷转动的区域不同),自然就会产生不同的转动周

期。在Bar和Eiswirth的理论工作中已经指出，在某些情况下螺旋波可以变成不稳定的[151]，并可断裂成小段直至最后变成化学干扰的状态。

在表面上，螺旋波常常被钉住在缺陷上，但是也能通过周期的参数调变把这些螺旋拔出来，正如Mikhailov所预见的那样，就会发生类似于振荡体系周期施力的共振效应，这样就可以得到自由移动的螺旋[100]。这样一种去钉的实验已在Pt(100)/$CO+O_2$中应用小的T调变时实现[145,150]。

3）整体偶合

在CO催化氧化中，气相偶合会导致同步振荡状态，这是因为在LH——动力学转移和分压中附随的变化之间存在着正的反馈[152]。气相偶合的同步影响可以通过Pt(110)/$CO+O_2$中发现的驻波得到很好的解释(图9-27)[132]。根据三变数模型的分析，把驻波作为由于参数共振的关系说明了它的发生[153]。但是，这一模拟并不能考虑成为完全真实的。因为这时处理整体偶合时在方程中使用了不适当的方法。用真实方法处理气相偶合的模拟是由Falke等完成的，他们把真正的气相偶合在Pt(110)/$CO+O_2$中产生的驻波显示了出来[152]。

根据存在于表面反应和气相整体偶合之间的不同反馈，可以使均匀的振荡状态稳定或者去稳定，这是由Sheintuch首先指出来的，他认为，整体偶合可以引起对称性的破坏，即发生花样的形成[154]，对在整体偶合的振荡模式中能够发生的各种后继情况，已由Mikhailov等根据修饰的复杂Gingburg-Landau(CGL)方程进行了系统分析[155]。这个方程描述的是十分普遍的与特殊模型特性无关的振幅不大的谐振荡总体的行为。这些条件在挨近Hopf分叉处是能完全满足的，所以CGL方程是通用真实的。已经指出，假定整体偶合不能稳定均匀状态，那么，振荡模式就会开裂成以相反方向振荡互相分开的小块(类岛的)。再有，如果没有整体偶合的体系存在着干扰，那么，整体偶合就会压制形成驻波的干扰或对干扰修饰，这样，就会成为空间瞬时间歇。

4）Turing结构

反应-扩散(R-D)体系中的稳定浓度花样，早在40年前就为Turing所预见[103]，但是，只在最近，这些“Turing”结构才在实验中被确认。对Turing结构最清楚的证明是在两组实验中发现的。其一就是Pt(110)在$CO+O_2$中的小晶面化[82]，另一个则是在凝胶反应中进行的BE型反应[156]，在液相反应体系中，发现这些结构的困难来自Turing结构不稳定性本质，因为它要求反应物种的扩散速率必须截然不同，也就是说，最典型的要求是：一个飞快扩散的抑制物种必须和一个慢扩散的活性物种同时存在，但是在液相中所有物种的扩散速率几乎是相等的[100,104]。

在表面上，扩散常数能变化很大，同时，Turing结构的不稳定性原则上应该容易实现。一直到现在，只有小晶面化的Pt(110)表面才毫不含糊地鉴定为Turing型的耗散结构。把小晶面化的Pt(110)列为Turing结构的理由有：①小晶面化只

在反应条件下才能发生;②小晶面成规则排列形成外周期性约 200Å 的锯齿形花样[81,82,84]。这种周期性结构的确定,是由传递宽度约 2000Å 的高分辨仪器获得的 LEED 外形做定量分析的结果[82]。

为了确认这样的表示,还根据 CO 催化氧化的 LH 机理、1×1 ⟹ 1×2 相变的性质以及在阶梯位上氧吸附的增大进行了 Monte Carlo 模拟,正如图 9-16 所显示的那样,创建阶梯的基元机理乃是和相变联系在一起的传质过程。在模拟中,这些过程都是根据 CO 的局域分布,通过周期性地中断、表面反应和表面结构重排而完成的。如图 9-34 所显示的那样,模拟重现了更好的较小晶面的形成。

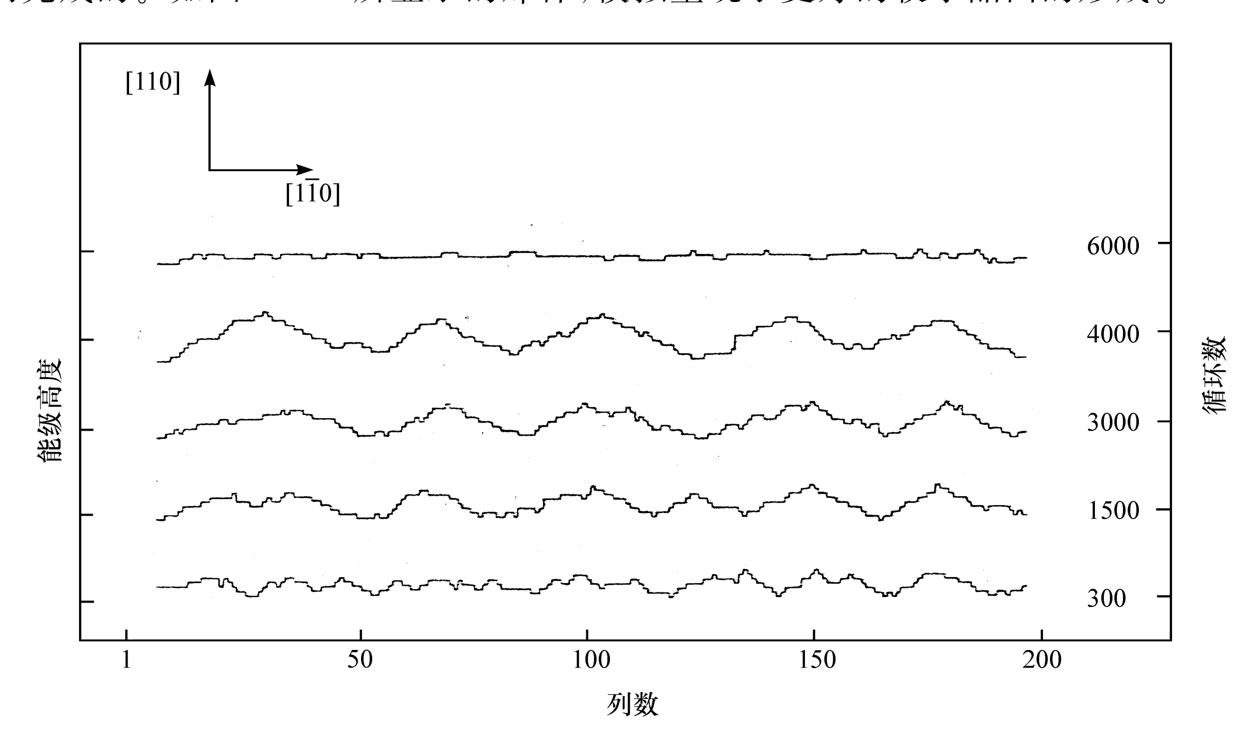


图 9-34 Monte Carlo 模拟、显示了 CO 在 Pt(110)晶面上催化氧化时,规则小晶面结构的展开

六、混沌行为

1. 瞬时混沌

在催化反应中,经常观察到非周期性和不规则的振荡[6]。但是,只在很有限的情况下,才确信存在"确定的混沌"。以往,还没有一个体系的混沌行为能用数学模型重复出来。因为在多相催化反应中的混沌,直到最近才由 Eiswirth 加以总结[16],这里对这个问题也只作简单讨论。

鉴定"确定的混沌"的主要问题是要把真正的低维混沌动态学和实验的非规律性以及噪声区分开来。为了这一目的已经提出了许多方法。只从时间系列,也就是无需知道运动的主要方程进行分析,就可以把体系作为混沌区分出来[17,18]。为了能把"确定的混沌"表示出来,有许多判据是必须满足的。它们是:存在至少一个正的 Lyapunob 指数(LE);一个用分形维数表征的称之为"奇异吸引子";一个连续

的 Fourier 谱以及一个迅速衰减的自相关函数等。

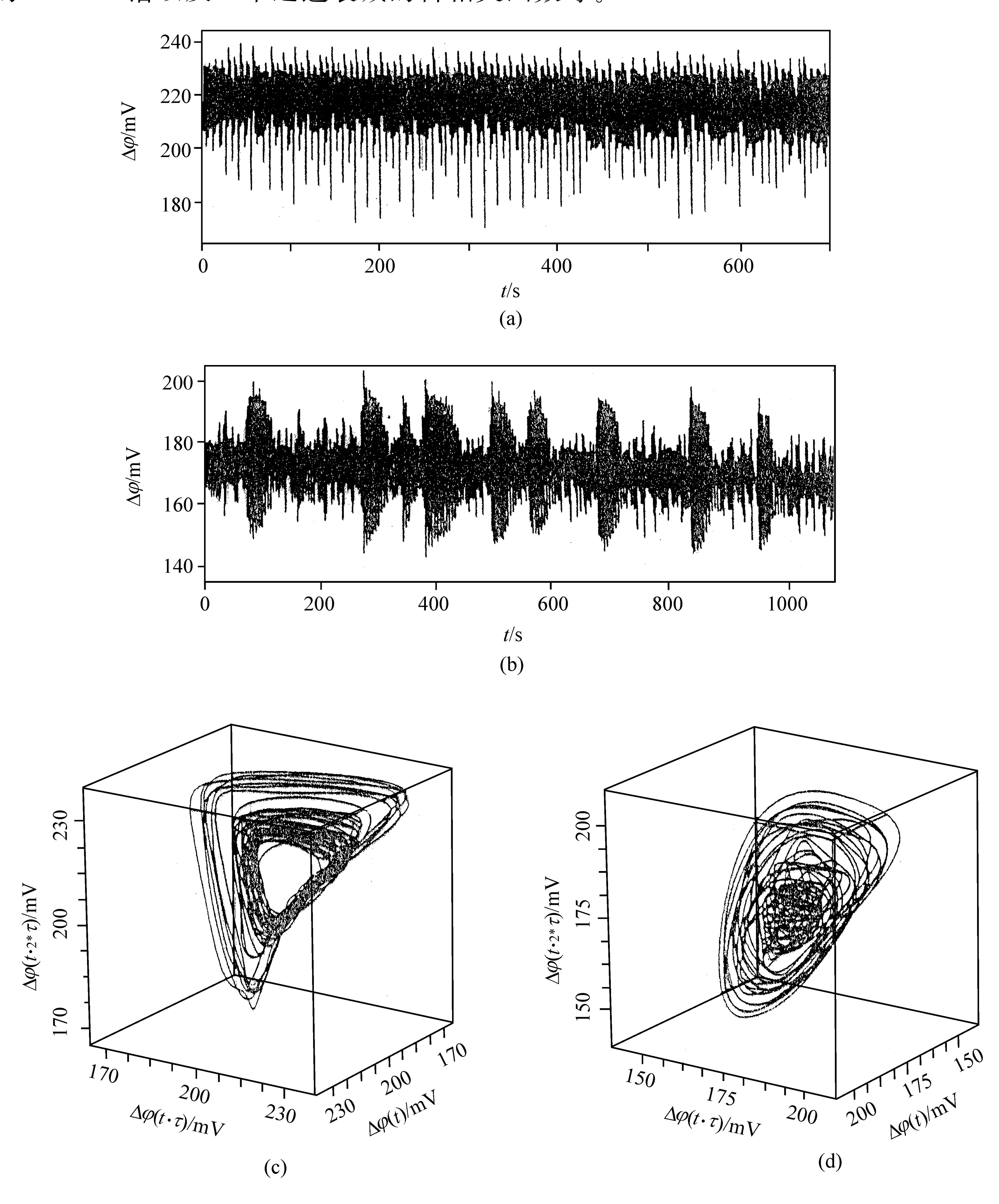


图 9-35　CO 在 Pt(100)上氧化时典型的混沌时间系列

在多相催化中,由 Razon 和 Schmith 等在 CO 催化氧化的高压实验中,第一次证明了"确定的混沌"[157]。Onken 和 Wicke[158]、Kapicka 和 Marek[159] 以及 Jaeger[160] 等进行了类似的研究。在单晶研究中,"确定的混沌"已在三个体系中显示出来,那就是:Pt(110)/CO + O_2[161];Pt(100)/NO + H_2[162];和 Pt(100)/NO + CO[163]。值得注意的是,这三个体系都存在通过 Feigenbaum 方案,也就是通过一系列周期性的并合,可以从规则的振荡转变成为混沌的振荡。

这些混沌体系中已很好表征过的是 Pt(110)/CO + O_2。Eiswirth 等已对这一体系做过深入的数据分析[161,79]。一个五个的嵌入维已被确定,即描述动态学的变数最少是 5。这些分析只产生一个正的 LE。接着对深入混沌窗内的条件做的第二次分析也已完成[161]。这一分析指出,有两个表征被命名为“超混沌”状态的正的 LE。时间系列以及相应于这两个不同混沌状态的吸引子示于图 9-35 中。

对 Pt(100)上的 NO + H_2 反应,Niuwenhuys 等曾做过类似的分析。这个体系的混沌行为在类似于 Pt(100)/NO + CO 的条件下就会发生[162](图 9-22)。因为两个体系中的振荡都是在大的六方再构表面上发生的。根据假定,振荡表面在两个体系中通过分压改变而发生的 $1\times1 \rightleftharpoons$ 六方相转变的临界关系是同步的。因此,提出一个可以解释发生混沌的模型,那就是由于同步向非同步行为转变的关系。

2. 空间瞬时混沌

和不包括空间自由度的瞬时混沌相比较,对空间-瞬时混沌的了解,就有关反应-扩散而言,还是知道得很少的,而且这个领域内的大多数工作仍集中在发展理论概念上。诸如振荡模式中的相干扰[165]或者由缺陷引起的干扰[166]以及通过螺旋开裂成激发模式的干扰[151]等。这些概念又常常是建筑在一般的理论模型基础之上的。这就是对振荡模式的复杂的 Ginzburg-Landan(CGL)方程以及对激发模式的 Fitzhugh-Nagamo 方程。

这些很一般的方程和表面之间的某些联系已经被钩划出来。用一个修饰过的 CGL 方程研究气相偶合对干扰状态的影响[155]以及在 Fitzhugh-Nagamo 方程中螺旋开裂的方案已被绘在 CO 在 Pt(110)上催化氧化的三变数模型中[151]。同时还指出,不同类型干扰的模拟示于图 9-36 中,Schmidt 等已对混沌怎样能够在单个颗粒和热偶合的多相催化反应中发生的问题做了说明[178]。

在多相催化中,经常可能发现能够表明化学干扰的不规则的动态花样。在高压实验中,由红外热谱绘图得到的不规则非等温花样就属于这种情况[40,127]。在等温的单晶实验中,用 PEEM 在 CO 在 Pt(110)的催化氧化中[图 9-37(a)],或者 NO 在 Pt(100)上被 NH_3 还原中[图 9-37(b)]看到的浓度花样,似乎可代表化学干扰[132,179]。相应的 PEEM 图像示于图 9-37 中。

至于区分图 9-37 中示出的花样类型问题,由于至今还没有很好确定的能够分析和明显表征空间-瞬时混沌的方法,还无法说明和瞬时混沌的差别。但是开发这样的方法正在进行之中,可以期望在不久的产来,在这个领域内,类似于瞬时混沌的情况也将会获得成功。

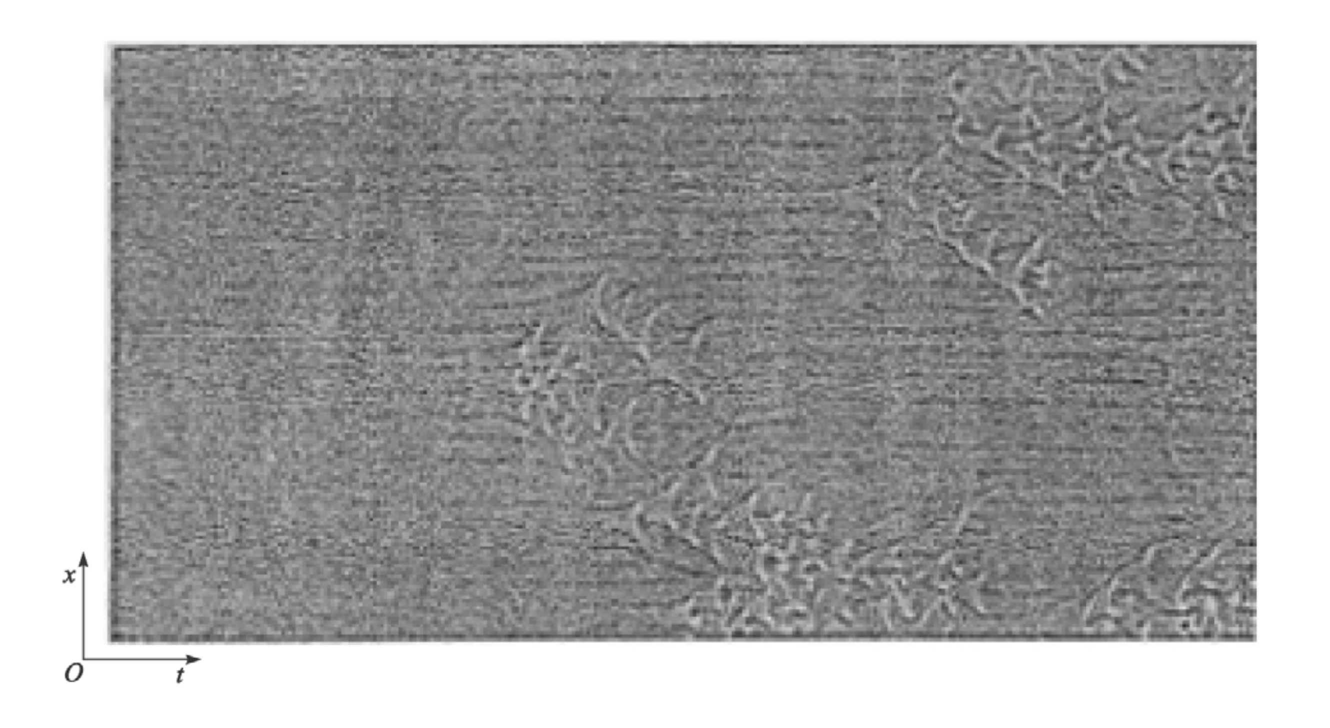


图 9-36　显示反应-扩散体系中空间-瞬时干扰展开的计算模型[155]

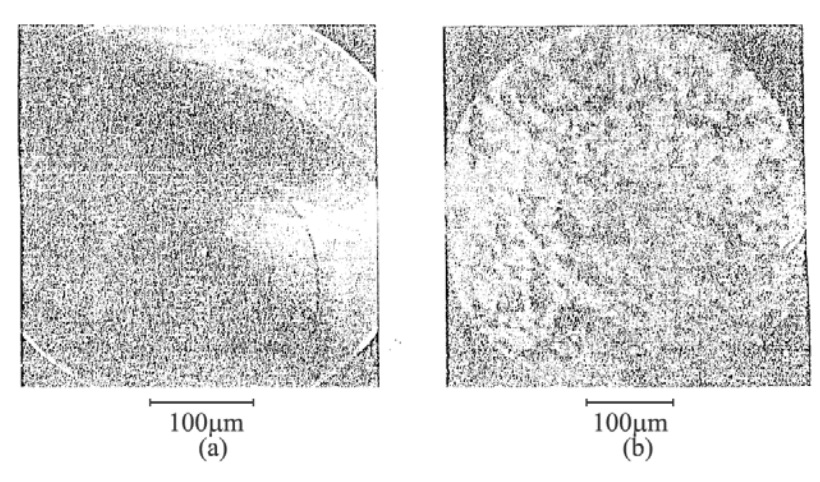


图 9-37 PEEM 测定中实验观察到的空间-瞬时干扰[132,168]

参 考 文 献

[1] Nicolis G,Prigogine I. Self-Organization in Non-Equilibrium System. New York:Wiley, 1977

[2] Fechner G Th,Schweigg J.J Chem Phys, 1828, 53:61

[3] Zhabotinskii A M. Zhur Fiz Khim, 1968, 42: 1649

[4] Hugo P, Ber bunsen-ges. Phys Chem, 1970,74:121

[5] Beusch H,Fieguth D,Wicke E. Chem Eng Tech, 1972,44:445

[6] Razon L F,Schmitz R A. Catal Rev Sci Eng, 1986,28:89

[7] Van Tol M F H,Gielbert A,Nieuwenhuys B E. Catal Lett, 1992,16:297

[8] Ertl G. Adv Catal, 1990,37:213～277

[9] Ertl E. Science, 1991, 254: 1756

[10] Eiswirth N,Ertl G. Chemical Waves and Patterns. Kapral R,Chowaller K eds. Klower: Dordrecht, 1994

[11] Steintuch M,Schmitz R A. Catal Rev Sci Eng, 1977, 15:107

[12] Slinko M G,Slinko M M.ibid,1978,17:110

[13] Schuth F,Henry B E,Schmidt I D. Adv Catal, 1992,39:51～129

[14] Slinko M M,Jaeger N I. Oscillatory Heterg Catalytic Systems. Studies in Surface Sciences and Catalysts. Amsterdam: Elsevier,Vol. 86,1994

[15] Vaporciyan G,Annapragada A,Gulari E. Chem Eng Sci, 1988,43:2957

[16] Eiswirth M. Chao in Chemistry and Biochemistry.Field R J,Gyorgyi L.Eds. Singapore: World Scientific,1993

[17] Thompson J M T,Steward H B. Non-Linear Dynamics and Chaos.New York:Wiley,1987

[18] Manneville P.Dissipative Structures and Weak Turbulence.London: Acad Press,1990

[19] Guckenheimer J, Holmes P. Non-Linear Dynamics, Dynamical System and Bifurcation of Vector Fields. Berlin: Springer, 1978

[20] Hake H. Synergics. Berlin: Springer, 1978

[21] Fogler H S. Elemens of Chemical Reaction Engineering. New York: Prentice-Hall Engelewood Cliffs, 1986

[22] Aris R. Elementary Chemical Reactor Analysis. New York: Prentice-Hall Engelwood Cliffs, 1969

[23] Bilous O,Amundson N R. AIChE J 1955,1:513;1956,2:117

[24] Noyes R M. Ber Bunsen-ges Phys Chem, 1984, 89:620

[25] Glansdorf P, Prigogine I. Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuationn. Wiley Interscience, 1971
[26] Lotka A J. J Phys Chem, 1910, 14:271; J Am Chem Soc, 1920, 42: 1595
[27] Voltera V. Lecon sur La Teorie de la Lutte pour la Vie. Paris:Gauthier-Villar,1931
[28] Field R J,Burger. Oscillations and Travelling Waves in Chemical Sytems. New York: Wiley,1985
[29] Noyes R M. J Am Chem Soc, 1980, 102: 4649
[30] Field R J,Noyes R M. J Chem Phys, 1974, 60:1877
[31] Gyorgyi L,Turang T, Field R J. J Phys Chem, 1990,94:84
[32] Field R J,Schneider F W. J Chem Edu,1989,66:195
[33] Pojman J A,Craven R,Leard D C. ibid,1994,71:84
[34] Kasperek G J,Bruice T C. Inorg Chem, 1971,10:382
[35] Hess B,Boiteux A. Ber Bunsenges Phys Chem,1980,84:346
[36] Imbihl R,Ertl G. Chem Rev, 1995, 95:697
[37] Bos A N,Westerterp K R. Unsteady State Processes in Catalysis. MatrosY S ed. Utrecht, 1990, p. 593
[38] Cordonier G A,Schuth F,Schmidt L D. J Chem Phys, 1989, 91:5374
[39] Plath P J, Moller K,Jaeger N I. J Chem Soc Farad Trans I,1988, 84:1751
[40] Qin F,Wolf E E,Chang H C. Phys Rev Lett, 1994,72:1459
[41] Eigenberger G. Chem Eng Sci, 1978, 33:1263
[42] Bekyaev V D, Slinko M M, Slinko M G. Proc 6th Intern Congr Catal,1977,(2):758; Kinet Katal, 1974,14:810(in Russian)
[43] Vlochos D G,Schmidt I D, Aris R. J Chem Phys, 1990, 93:8306
[44] Takoudis C G,Schmidt I D, Aris R. Surf Sci, 1981, 105:325
[45] Mukesh D, NortonW, Kennedy C N et al. ibid,1984, 139:237
[46] Morton W,Goodman M G. Trans Inst Chem Eng, 1981, 59:253
[47] Shaprinskaya T M. Theor Eksp Khim, 1988, 24:107
[48] Dagonnier R,Dument M,Nuyta J. J Catal, 1980, 66:130
[49] Sheintuch M. J Catal, 1985, 96:326
[50] Ray W H,Hastings S P. Chem Eng Sci, 1980, 35: 589
[51] Jensen K F,Ray W H. ibid,1984,39:36;51
[52] Schuth F,Wicke E. Ber Bunsenges Phys Chem, 1989, 93:191
[53] Wicke E,Kummann P,Keil W et al. ibid,1980, 84:315
[54] Yang Y,Lai G,Luo R. Ranliao Huaxue Xuebao, 1985, 13: 343
[55] Hesse D,Hung J.J Ind Chem, 1988, 16:1
[56] Jaeger N I,Moller K,Plath P J. J Chem Soc Farad Trans I,1986,82:3315
[57] Eiswirth M,Moller P,Wetzl K et al. J Chem Phys, 1989, 90:510
[58] Imbihl R. Progr Surf Sci, 1993, 44:185
[59] Krischer K,Eiswirth M,Ertl G. J Chem Phys, 1992, 96:9161
[60] Zhdanov V P, Kasemov B.Surf Sci Rep, 1994,20:113
[61] Lane S L,Luss D. Phys Rev Lett,1993, 70:830
[62] Sales B C,Yurner J E, Maple M B. Surf Sci, 1982, 114:381
[63] Burrows V A,Sanderesan S A,Chabal Y J et al. ibid, 1985,160:122;1987,180:110
[64] Turner J E, Maple M B. Surf Sci, 1984,147:647

[65] Kaul D J, Wolf E E. J Catal, 1985, 91:216
[66] Hartmann N, Imbihl R, Vogel W. Catal Lett, 1994, 28:373
[67] Behm R J, Hoser W, Ritter E et al. Phys Rev Lett, 1986, 56:228
[68] Fenter P, Gustsfsson T. Phys Rev, 1988, B38:10197
[69] Behm R J, Thiel P A, Norton P R et al. J Chem Phys, 1983, 78: 7438; 7448
[70] Freyer N, Kiskinova M, Pirug G et al. Appl Phys, 1986, A39:209
[71] Griffiths K, Jackman T E, Davis J A et al. Surf Sci, 1984, 138:113
[72] Gardener P, Martin R, Tushaus M et al. J Electr Spectr Relat Phenomena, 1990, 54/55: 619
[73] Borg A, Hilman A M, Bergene E. Surf Sci, 1994, 306:10
[74] Hopkinson A, Guo X C, Bradley J M et al. J Chem Phys, 1993, 99(10): 8262~8279; Phys Rev Lett, 1993, 71: 1597
[75] Imbil R, Cox M P, Ertl G. J Chem Phys, 1986, 84:3519
[76] Norton P R, Griffiths K, Bindner P E. Surf Sci, 1984, 138: 125
[77] Freyer N, Kiskinova M, Pirug G et al. Surf Sci, 1986, 166:206
[78] Imbihl R, Cox M P, Ertl G et al. J Chem Phys, 1985, 83:1578
[79] Eiswirth W, Ertl G. Surf Sci, 1986, 177:90
[80] Ladas S, Imbihl R, Ertl G. ibid, 1988, 198:43
[81] Ladas S, Imbihl R, Ertl G. ibid, 1988, 197:153
[82] Falta J, ImbihlR, Henzler M. Phys Rev Lett, 1990, 64:1409
[83] Sander M, Imbihl R, Ertl G. J Chem Phys, 1992, 97: 5193
[84] Imbihl R. Modern Phys Lett, 1992, B6:493
[85] Sander M, Imbihl R. Surf Sci, 1991, 255:63
[86] Ehrasi M, Rezaie-Serez S, Block J H et al. J Chem Phys, 1990, 92:2596
[87] Sander M, Imbihl R, Ertl G. ibid, 1991, 96:6162
[88] Sander M, Imbihl R, Schuster R et al. Surf Sci, 1992, 281:158
[89] Berry R J. ibid, 1978, 76:415
[90] Vishnevskii A L, Savchenko V I. React Kinet Catal Lett, 1989, 38: 187
[91] Imbihl R, Sander M, Ertl G. Surf Sci, 1988, 294: L701
[92] Lanterbach J, Asakura K, Rotermund H H. ibid, 1994, 313:52
[93] Ladas S, Imbihl R, Ertl G. ibid, 1989, 219:88
[94] Evans J W. Langmuir, 1992, 7:2514
[95] Andrade R F S, Lima D, Dewel G et al. J Chem Phys, 1994, 100(12): 9192~9204
[96] Moller P, Wetzl K, Eiswirth M et al. ibid, 1986, 85:5328
[97] Wu X-G, Kapral R. Physics, 1992, A188:284
[98] Rose H, Hampel H, Schirmansky-Geyer L. Stat-Phys, 1994, A206:421
[99] Yablenskii G S, Elokhin V I. Perspective in Catalysis. Thamas J A, Zamaraev K I eds. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1994
[100] Mikhailov A S. Foundation of Synergrtics. Berlin: Springer, 1994
[101] Swiney H, Krinsky V I. Wave Patterns in Chemical and Biological Systems, 1991, PhysD, 49, Vol.I
[102] Luther R. Z Electrochem, 1906, 12:596
[103] Turing A M. London: Philos Trans R Soc, 1952, B237:37
[104] Murray J D. Mathematical Biology. Berlin: Springer, 1990
[105] Van Oertzen A, Rotermund H H, Nettesheim S. Chem Phys Lett, 1992, 199:131; Surf Sci, 1994,

331:322

[106] Mertens F,Imbihl R. Nature, 1994, 370:124

[107] Mikheilov A. Phys Rev, 1994,370:124

[108] Swiech W,Rasomjee C S,Imbihl R et al. Surf Sci,1994, 307:138

[109] Middya O,Graham M D,Luss D et al. J Chem Phys, 1993,98:2823

[110] Taylor N A,Kevrekidis I G. Chem Eng Sci, 1993, 48:2129

[111] Matthews P C,Strogatz S H. Phys Rev Lett, 1990, 65:1701

[112] Lumley J L.Stochastic Tools in Turbulence.New York: Acad.Press,1970

[113] Graham M D,Lane S L,Luss D. J Phys Chem, 1993,97:889

[114] Barelko V,Kurachka I I,Merzhanao A G et al. Chem Ehg Sci, 1978,33:805

[115] Chen C C,Wolf E E,Chang H C. J Phys Chem, 1993, 97:1055

[116] Onken H U,Wicke E. Z Phys Chem NF, 1989, 165:23

[117] Kapicka J,Marek M. J Catal, 1989,119:508

[118] Wicke E,Onken H U. Chem Eng Sci, 1988, 43:2289

[119] Svensson P,Jaeger N I, Plath P J. J Phys Chem, 1988, 92:1882

[120] Dath J P,Dauchot J P. J Catal, 1989, 115:593

[121] Tsai P K,Maple M B,Herz R K. J Catal, 1988, 113:453

[122] Lobbon L,Philippon G,Luss D. J Phys Chem,1989,93:733

[123] Sheintuch M. Chem Eng Sci, 1989, 44: 1081;J Phys Chem, 1990,94:5889

[124] Pawlicki P C,Schmidt R A. Chem Eng Prog, 1987, 83:40

[125] Volodin Yu E, Zuyagin V N,Ivanova A N et al. Adv Chem Phys, 1990,77:551

[126] Vance W,Ross J.J Chem Phys, 1988,88:5536

[127] Middy U,Luss D,Sheintuch M. ibid, 1994, 100: 3568

[128] Cox M P,Ertl G,Imbihl R. Phys Rev Lett, 1985, 54:1725

[129] Ehasi M,Frank O,Block J H et al. Chem Phys Lett, 1990, 165:115

[130] Imbihl R,Ladas S,Ertl G. Surf Sci, 1989, 215L:307

[131] Engel W,Kordesch E,Rotermund H H et al.Ultramicroscopy, 1991,17:57

[132] Jakubith S, Rotermund H H,Engel W et al. Phys Rev Lett, 1990,65:3013

[133] Rotermund H H,Jacobith S,Von Oertzen A et al. Ultramicroscopy,1991,36:164

[134] Rotermund H H,Jacobith S,Von Oertzen A et al.J Chem Phys, 1989,91:4942

[135] Swiech S,Bausenberger B,Engel W et al.Surf Sci, 1993,294:297

[136] Lauterbach J,Rotermund H H. Catal Lett, 1994, 27:27

[137] Holden A V,Markus M,Othmer H G. Nonlinear Wave Processes in Excitable Media.New York: Plenum Press, 1991

[138] Evans J W,Madden H H,Imbihl R. J Chem Phys, 1992,96:4805

[139] Yellnin G G,Makeev A G. Math Modeling, 1992, 4:5 (in Russian)

[140] Gottshaik N,Mertens F,Eiswirth M et al. Phys Rev Lett, 1994,73:3483

[141] Evans J W. J Chem Phys, 1992,97:572

[142] Bar M,Zulicke C,Eiswirth M,Ertl G. ibid, 1992, 96:8595

[143] Fink T,Imbihl R,Ertl G. ibid,1989, 91: 5002

[144] Rotermund H H,Jakubith S,Von Oertzen A et al. Phys Rev Lett,1990,66:3083

[145] Nettesheim S,Von Oertzen A,Rottermund H H,Ertl G.J Chem Phys,1993,98:9977

[146] Falke M,Bar M,Engel H et al.ibid, 1992, 97:4555

[147] Bar M, Eiswirth M, Rotermund H H et al. Phys Rev Lett, 1992, 69:945
[148] Keener J P, Tyson J J. Physica, 1986, D21:300
[149] Mikhailov A S, Zykov V S. ibid, 1991, D52:379
[150] Bar M, Gottshalk N, Eiswirth M et al. J Chem Phys, 1994, 100:1202
[151] Bar M, Eiswirth M. Phys Rev, 1993, E48:R1635
[152] Falcke M, Engel H. J Chem Phys, 1994, 101:6255; Phys Rev, 1994, B50:1353
[153] Levine H, Zou X. Phys Rev Lett, 1992, 69:204
[154] Sheintuch M. Chem Eng Sci, 1981, 36:893
[155] Mertens F, Imbihl R, Mikhailov A S. J Chem Phys, 1993, 99: 8668; ibid, 1994, 101:9903
[156] Castets V, Dulos E, Boissonade J et al. Phys Rev Lett, 1990, 64:2953
[157] Razon L F, Chang S M, Schmitz R A. Chem Eng Sci, 1986, 41:1561
[158] Onken H U, Wicke E, Ber Bunsenges. Phys Chem, 1986, 90: 976
[159] Kapicka J, Marek M. Surf Sci, 1989, 222:L885
[160] Slinko M M, Jaeger N I, Svensson P. J Catal, 1989, 118:349
[161] Eiswirth M, Kruel T M, Ertl G et al. Chem Phys Lett, 1992, 193:305
[162] Cobden P D, Siera J, Nieuwenhuys B E. J Vac Sci Technol, 1992, A10:2487
[163] Vesser G, Imbihl R. J Chem Phys, 1992, 96:7155; 1994, 100:8483; 8492
[164] Eiswirth M, Krischer K, Ertl G. Surf Sci, 1988, 202:565
[165] Kuramoto Y. Chemical Oscillation, Waves and Turbulence. Berlin: Springer, 1984
[166] Coullet P, Gil L, Lega J. Phys Rev Lett, 1989, 62:1619
[167] Schuth F, Song X, Schmidt I et al. J Chem Phys, 1990, 92:745
[168] Vesser G, Esch F, Imbihl R. Catal Lett, 1992, 13:371
[169] Egelhoff Jr W F. The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterog Catalysis; Foundamental Studies of Heterogeneous Catalysis. King D A, Woodruff D F eds. Amsterdam: Elsevier, 1982, Vol.4
[170] Adhoch W, Lintz H G, Weisker T. Surf Sci, 1981, 113:576
[171] Singh-Boparai S P, King D A. Proc 4th Intern Congr Surf Sci, 1980, 403
[172] Schwartz S, Bschmidt L D. Surf Sci, 1987, 183:1269; 1988, 206:169
[173] Dath J P, Fink T, Imbihl R et al. J Chem Phys, 1992, 96:1582
[174] Gorte R J, Schmidt L D, Gland J L. Surf Sci, 1981, 109:367
[175] Gohndrone J M, Masel R I. ibid, 1989, 209:44
[176] Fink T, Dath J P, Imbihl R et al. J Chem Phys, 1991, 95:2109
[177] Vesser G, Mertens F, Mikhailov A S et al. Phys Rev Lett, 1993, 71:935
[178] Lesley M W, Schmidt L D. Surf Sci, 1985, 155:215
[179] Fink T, Dath J P, Bassert M R et al. ibid, 1991, 245:96
[180] Imbihl R, Fink T, Krischer K. J Chem Phys, 1992, 96:6236
[181] Hopkinson A, King D A. Chem Phys, 1993, 177:433
[182] Uchida Y, Imbihl R, Lehmpfuhl G. Surf Sci, 1992, 275:253
[183] Siera J, Cobden P, Tanaka K et al. Catal Lett, 1991, 10:335
[184] Lombardo S J, Fink T, Imbihl R. J Chem Phys, 1993, 98:5526
[185] Takoudis C G, Schmidt L D. J Phys Chem, 1983, 87:958
[186] Katona T, Somorjai G A. ibid, 1992, 96:5465
[187] Lombardo S J, Esch F, Imbihl R. Surf Sci, 1992, 271: L367
[188] Van Tol M F H, Siera J, Cobden P D et al. ibid, 1992, 274:53

[189] Slinko M, Fink T, Loher T et al. ibid, 1992, 264: 157
[190] Mundschau M, Rausenberger B. Platinum Met Red, 1991, 35: 188
[191] Grahm M D, Keverekidis I G, Hudson J L et al. Chaos Solitons Fractals, 1995, (10): 1817～1830
[192] Van Tol M F H, Gielbert A, Nieuwenhuys B E. Appl Surf Sci, 1993, 67: 179; Chem Phys Lett, 1993, 205: 207
[193] Matros Yu Sh. Catalytic Processes under Unsteady State Condition. Studies in Surf And Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1990. Vol. 43
[194] Hamer J W, Cormack D E. Chem Eng Sci, 1978, 33: 935
[195] Choao L, Rinker R G. Chem Eng Commun, 1986, 48: 191
[196] Olsson P, Schoen N H. Ind Eng Chem Process Dis Dev, 1986, 25: 528
[197] Plichta R T, Schmitz R A. Chem Eng Commun, 1979, 3: 387
[198] Turner J E, Sakes B C, Maple M B. Surf Sci, 1981, 109: 591
[199] Schmatloch V, Kruse N. ibid, 1992, 269/270: 488
[200] Eckart E, Hlavacete V, Marek M. Chem Eng Commun, 1973, 1: 95
[201] Yeates R C, Yurner J E, Gellman A J et al. Surf Sci, 1985, 149: 175
[202] Sailt A G, Masal R I. J Catal, 1982, 73: 294
[203] Rajagopulan K, Luss D. Chem Eng Sci, 1987, 187: 165
[204] Keek K E, Kasem B. Surf Sci, 1986, 167: 313
[205] Li Y E, Gonzalez R D. Catal Lett, 1988, 1: 229
[206] Sheintuch M, Schmidt J. J Phys Chem, 1988, 92: 3404
[207] Stoukides M, Vayenas C G. J Catal, 1982, 74: 266
[208] Shaplinskaya T M. Teor Eksp Khim, 1988, 24: 107
[209] Onken H N, Wolf E E. Chem Eng Sci, 1988, 43: 2551
[210] Kellow J C, Wolf E E. ibid, 1990, 45: 2597
[211] Amaliglio A, Benali O, Amaliglio H. J Catal, 1989, 118: 164
[212] Slinko M M, Ykharaskii A A. Prog 8th Intern Congr Catal, 1984, 3: 243
[213] Choudhery V R, Choudhari S T, Rajput A M et al. J Chem Soc Commun, 1989, 10: 605
[214] Jaeger N I, Ottensmeyer R, Plath P J. Chem Eng Sci, 1990, 45: 947
[215] Ionesen N I, Chirca M S, Marchidan D I. Rev Roum Chim, 1986, 31: 671
[216] Mukesh D, Narasimhan C S. Heterg Catal, 1957, 6 Par: 1 31
[217] 黄仲涛，姚德洪等. 化学反应工程与工艺，1987，3(2): 1
[218] Kobayashi M, Takeda H, Kanno T. J Chem Soc Chem Commu, 1987, 11: 827
[219] Voss C, Kruse N. Appl Surf Sci, 1996, 94/95: 186
[220] Tsotsis T T, Rao V V S, Polinski L M. AIChE I, 1982, 28: 847
[221] Caldwell L. Inst Chem Eng Symp Ser, 1984, 87: 151
[222] Niiyama H, Suzuki Y. Chem Eng Commun, 1982, 14: 145
[223] Petrov L, Vladov C et al. J Mol Catal, 1989, 54: 237
[224] Hwang S Y, Schmidt L D. J Catal, 1988, 114: 230

第十章　在非平衡态热力学的基础上探索建立催化理论的新途径

第一节　非平衡态热力学简介[1]

一、可逆过程和热力学第二定律

热力学所描述的复杂现象和力学所描述的简单物体运动的一个重要差别，就在于对时间发展有不同的行为：简单物体的力学运动是时间可逆的，这表明力学定律对时间反演是对称的，也就是说，过去和将来是等价的；运动是可逆的。然而对于热力学处理的复杂体系来说，过去和将来是不等价的；宏观运动是不可逆的。这只要注意一下从经验总结出来的一些宏观定律，即所谓的唯象规律就可窥见一斑。例如，关于传热的 Fourier 定律和关于扩散的 Fick 定律，就可以发现它们与力学的 Newton 定律的情况完全不同。从来就没有观察到单靠热传导和扩散就可以从初始温度和浓度均匀分布的状态自发产生某种不均匀的分布状态。

实际发生的宏观过程总是不可逆的。举化学反应为例，在一个恒温的封闭体系中进行的一个由 R 变成 P 的化学反应，不管初始条件如何不同(但假定 R 和 P 的初始比值，总是高于下面所说的对应于平衡态的值)，总是会看到反应物 R 逐渐减少，而产物 P 逐渐增大，最后达到一个 R 和 P 有确定比值的宏观不变状态，这就是化学平衡态。相反的过程是不会自发发生的，除非改变温度或施加适当外力，因此说化学反应总是不可逆的。因为事实上，每当人们说起化学反应，总是指体系在非平衡条件下发生着的宏观量级的组分变化，这样的变化自然总是不可逆的。

在热传导和扩散的例子中，不可逆性主要是指分布状态而言的，而在化学反应的例子中则主要是就物质的形态而言的。不可逆性还有一个重要的内容是指能量的“质量”而言的。伴随着不可逆过程，总是同时发生由一种利用效率较高的能(如机械能、电能和化学能)转变成利用效率较低的能量(热能)，这在物理学上叫做能量的耗散。

热力学第一定律对描述不可逆性，特别是能量的耗散行为是无能为力的。而热力学第二定律的 Kelvin 和 Clausius 表述所反映的功转变为热的不可逆性[2]，实质上即是对能量耗散特性的反映。正是能量耗散这一特性，才使物理学家引入称之为“熵(S)”的状态函数，作为比较自发过程不可逆性的标准。“熵”具有下列性质。

(1) 它是一个广延量，体系的总熵等于体系各部分熵的总和。

(2) 它的变化可形式地分为两个部分：一部分是由体系和外界环境间的相互

作用引起的，被称为“熵流”，常用 $d_e S$ 表示；另一部分则是由体系内部的不可逆过程产生的，叫做“熵增加”，以 $d_i S$ 表示，于是有

$$dS = d_e S + d_i S \tag{10-1}$$

一般来说，$d_e S$ 没有确定的符号，而 $d_i S$ 却永不会是负的，即

$$d_i S \geqslant 0 \tag{10-2}$$

当体系内经历可逆过程时，$d_i S = 0$，而当体系内经历不可逆变化时，$d_i S > 0$，即

$$d_i S = 0 \quad （可逆过程） \tag{10-3}$$

$$d_i S > 0 \quad （不可逆过程） \tag{10-4}$$

对于一个孤立体系，体系和环境间没有任何物质和能量的交换，同样，也就没有熵的交换，因而

$$d_e S = 0 \tag{10-5}$$

$$dS = d_i S \geqslant 0 \tag{10-6}$$

式(10－6)正是热力学第二定律通常采用的数学表达式，并由此而获得了“熵增加原理”这个名称。要指出的是，式(10－6)只适用于孤立体系，对于封闭和开放体系，尽管式(10－6)仍然成立，但由于 $d_e S$ 没有确定的符号，dS 也就没有确定的符号。因此，热力学第二定律最一般的数学表示式应是式(10－2)，而不是式(10－6)。

还应该强调的是，式(10－2)适用于宏观体系中的任何一个部分，因此如果把体系分成Ⅰ和Ⅱ两个部分，应该有

$$d_i S^{\mathrm{I}} \geqslant 0; \quad d_i S^{\mathrm{II}} \geqslant 0 \tag{10-7}$$

但如果

$$d_i S^{\mathrm{I}} \geqslant 0; \quad d_i S^{\mathrm{II}} \leqslant 0$$

或

$$d_i(S^{\mathrm{I}} + S^{\mathrm{II}}) \geqslant 0 \tag{10-8}$$

这样一种情况是不可能的，也就是说，体系一部分中熵的“消灭”为另一部分足够的熵增加所补偿的情况，在热力学上是不可能的；相反，如果体系中的同一区域内同时发生两种不可逆过程，比如说两种化学反应，如果 $d_i S^{\mathrm{I}}$ 代表第一种过程引起的熵增加，而 $d_i S^{\mathrm{II}}$ 代表第二种过程引起的熵增加，那么

$$d_i S^{\mathrm{I}} \geqslant 0; \quad d_i S^{\mathrm{II}} \geqslant 0; \quad d_i S = d_i S^{\mathrm{I}} + d_i S^{\mathrm{II}} \geqslant 0 \tag{10-9}$$

这样一种情况是可能的。这便是不可逆过程之间的耦合，这种耦合在许多实际过程中起着非常重要的作用。为了弄清这种耦合作用，需要对体系内部所有不可逆过程进行细致的分析。

熵概念和热力学第二定律的确立为物理学和化学引入了时间的箭头，而且突出了平衡态和非平衡态的本质差别。对于孤立体系，自发过程(必是不可逆过程)是熵增加的过程，总是导致体系的熵增加，而平衡态的熵是取最大值的态，因此，平衡态成了所有非平衡态的吸引中心，不管初始状态如何不同，体系最终总要达到相

同的平衡态。

二、平衡结构和 Boltzmann 有序原理

正如不可逆是对于可逆而言一样,非平衡总是对平衡而言的。作为讨论平衡行为的起点,首先需要了解平衡态(平衡条件)和平衡态的某些性质,特别是其稳定性。在孤立体系中,平衡态是熵取极大值的态,任何对平衡态的偏离(涨落),都会导致熵的减少。根据热力学第二定律,自发过程会使体系的熵增加,从而使体系回到熵取极大值的平衡态。因此热力学第二定律保证了平衡态的稳定性,熵取极大值的状态也就是分子排列最无序的状态,因此在孤立体系中,即使初始存在着某种有序,或者说某种差别,随着时间的发展,体系中的任何差别将消失,有序状态将自发转变成无序状态,自发过程表现为趋于平衡和趋于无序。

对于非孤立体系,虽然许多经验表明和孤立体系中的情况一样,发展过程通常也表现为趋于平衡和无序,但由此并不能肯定这就是普遍规律。因为许多经验是在体系并不很远离平衡的条件下获得的,而宇宙以及其他许多实际体系都是十分远离平衡的。在远离平衡的条件下,发展过程将如何表现,这将是以后要讨论的非线性非平衡态热力学问题,这里首先讨论非孤立体系中的平衡情况。

对于封闭体系,如能通过和外界交换热量而维持恒温、恒容的体系,平衡态并不是用熵的极大值来定义的,而是用 Helmholtz 自由能 F 的最小值来定义的,因为平衡态不一定对应于最无序的状态。从 Helmholtz 自由能的定义

$$F = E - TS \tag{10-10}$$

可以清楚地看出,平衡态是体系的能量 E 和熵两个因素竞争的结果。温度 T 是决定这两个因素相对重要性的一个量,在低温条件下,能量 E 的贡献是主要因素,当温度降低时,由分子排列的有序化引起的内能下降,对自由能的贡献有可能超过由相应的熵的下降对自由能的贡献。因而体系有可能处于一个低能的和相对低熵的有序状态,即某种有序结构。当温度升高时,自由能中熵因素的贡献增加,体系将倾向于处于高熵状态,这时应有与其对应的某种无序的状态。

能量、熵和有序、无序的这种关系,同样也可以很好地用 Boltzmann 引入的概率概念来解释[4]。如果体系可处于不同的能级,按照 Boltzmann 的分析,体系处于某个能级 E_i 的概率为

$$P \backsim e^{-E_i/k_b T} \qquad (i = 1,2,3,\cdots) \tag{10-11}$$

假如考虑一个有 E_1, E_2, E_3 …不同能级的体系,式(10-11)就可以指出体系中每个粒子处于每一个能级上的概率。当温度非常低时,比如说 $T\to 0$,如果 $E_1 < E_2 < E_3 < \cdots$,则有

$$e^{-E_1/k_b T} \gg e^{-E_2/k_b T} \gg e^{-E_3/k_b T} \gg \cdots \tag{10-12}$$

表明低温时,概率最大的状态是和占据最低的能级对应的。譬如说,体系中共有三个能级,六个粒子,那么这六个粒子全部处于 E_1 能级[图 10-1(a)],每个粒子所

处的状态相当确定。也就是说,体系处于很有序的状态;相反,在高温,有

$$e^{-E_1/k_bT} \approx e^{-E_2/k_bT} \approx e^{-E_3/k_bT} \tag{10-13}$$

表明在高温下,每个粒子处于三个不同能级上的概率变得大致相等,或者反过来说,每个能级上分布的粒子数大致相等[图 10-1(b)]。在这种情况下,每个粒子既可以处于这个能级、也可以处于那个能级。某个特定粒子处于哪个能级上将变得很不确定,也就是说,体系处于无序状态。

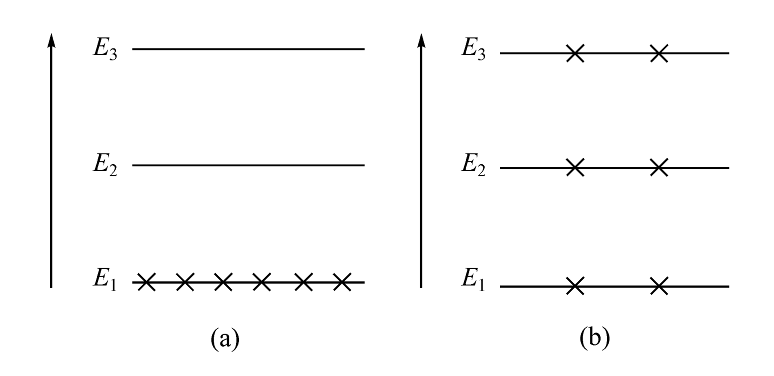


图 10-1 低温分布(a)和高温分布(b)

因此,低温下处于某种相当有序状态的体系,而在高温下则可处在某种相当无序的状态,这是比较容易理解的:在高温下物质可以处于最无序的气态,降低温度就可以得到较为有序的液态,而进一步降低温度还可以得到更有序的固态,如晶体。无论是有序状态、还是无序状态,都是在相同条件下的最可几状态(概率最大的状态)。

根据上述观点来解释物体中有序结构形成的理论就叫做 Boltzmann 有序原理[5,6](Boltzmann's order principle)。像液体或固体(更典型的是晶体)中出现的有序结构,可以叫做平衡结构,因为它们不仅可以在平衡条件下形成,而且还可以在平衡条件下(甚至孤立的条件下)维持而不需要补充任何物质和能量。应该指出的是,这种平衡结构中的有序是在分子水平上定义的,即它们是靠分子间的相互作用来维持的。分子间的相互作用距离常为 10^{-8} cm,故平衡结构中有序的特征量度也就在这样的量级范围之内。

用 Boltzmann 有序原理来解释平衡结构的存在是经典热力学的巨大成功之一。

三、热力学面临的挑战:自组织现象

长期以来,物理学家们认为:自发过程总是使体系趋于平衡,而平衡结构是唯一可用物理学原理解释并可在实验中重现的有序状态。因此之故,Boltzmann 有序原理自然就成为唯一可以支持从无序到有序的物理学原理。然而,当用这一原理来解释生物界的一些有序现象时,却遇到了极大困难。

生物体在各级水平(分子、细胞、组织、个体、群体)中都可呈现有序现象。以一

个蛋白质分子为例，自然界有20多种不同的氨基酸，而一个蛋白质分子可以包含成千上万个氨基酸，这些氨基酸又可以有许多种不同的排列序列。假定各种序列出现是等概率的，那么形成有特定氨基酸排列的蛋白质分子的概率是极小的，而且形成这样有特定结构的蛋白质分子需要等待无法想像的时间[1]。因此，按照概率的观点，蛋白质分子有序状态的形成是一个高度不可几的事件，或者说根本不可能用Boltzmann有序原理的概率概念来解释这种分子结构的有序现象。

上述蛋白质分子结构的有序性还只是指分子水平上的，其他生物界中的有序现象，还有像树叶、花朵以及各种动物皮毛等呈现出的有规则的漂亮图案，而且生物界的有序，不仅表现在空间特性上，还可以表现在时间特性上。例如，所谓的生物振荡现象，许多化学反应是随时间振荡的，众所周知的生物钟也是一种生物振荡现象。同样，在生物群体水平上，生物学家早就注意到某些地区的动植物的数量并不总是单调地变化，可以是周期变化的。以上种种现象也都不是能用有序原理可以解释的，甚至可以说是与其背道而驰的。

即使是无生命界，如果注意观察，也能发现许多自发形成有序结构的现象，比如，有时可见天空中的云形成整齐的鱼鳞状排列（细胞云）、或带状间隔排列（云街）[7]。另外，天文学家已观察到木星的大气层中有大规模的涡旋状有序结构；地质学家发现，有些岩石中几种矿物组成能形成非常规则的花纹[8]，地质工作者已经确认，这些花纹是由体系内部的物理化学过程自发形成的[9]。在人们的日常生活中，同样也可以观察到有序结构的自发形成，如松花蛋中出现的漂亮“松花”，就是一种司空见惯的三维空间有序结构。

尤其值得注意的是，在实验室中也能找到许多自发形成有序结构的例子。在一定的实验条件下，高度规则的空间花纹或时间振荡可以从原来静止的均匀的实验介质中自发形成。早在19世纪后叶（1896年），Liesegang就发现了周期性沉淀现象，这个现象即被称为Liesegang现象[10,11]。在流体力学中，人们早就注意到有一种对流有序现象，在原来静止的流体中会突然出现许多规则的六角形对称格子（图10－2），即所谓的Benard花纹[12,13]。在20世纪60年代出现的激光是一种时间的有序现象[14]，当外界向激光器中输入能量的功率低于某个临界值时，激光器中每个原子独立地无规则地发射光子，但当输入功率超过某一临界值时，激光器就会发出单色的相干受激光发射。不同原子发出的光的频率和相位都会变得十分有序。

最能引起科学界兴趣的是前苏联化学家B.P.Belousov和生物化学家，A.M.Zhabotinsky进行的实验[15]，他们研究的反应称为Belousov-Zhabotinsky（B-Z）反应。在一般情况下，当把几种物质放在一起进行反应时，它们会达到一个均匀的状态，但是他们发现，在金属铈离子作催化剂的情况下，一些有机酸（如丙二酸、柠檬酸）的溴酸氧化反应会呈现出组分浓度和反应介质随时间变化的现象。此后，Zhabotinsky等在实验中还发现，在某些条件下，体系中组分浓度的分布并不是均

匀的，而是可以形成某种规则的空间分布，形成许多漂亮的花样，并在某些条件下，花样会成同心圆或螺旋状向外扩展，像波一般在介质中传递。这就是所谓的浓度花样和化学波现象[16～18]。图 10－3 为 Zhabotinsky 花样，从 a～h 的八个花样分别对应于八个不同的时刻。现在已经发现还有不少反应体系能产生这种化学振荡(参见本书第一章、第九章)、浓度花样和化学波现象[19～21]。

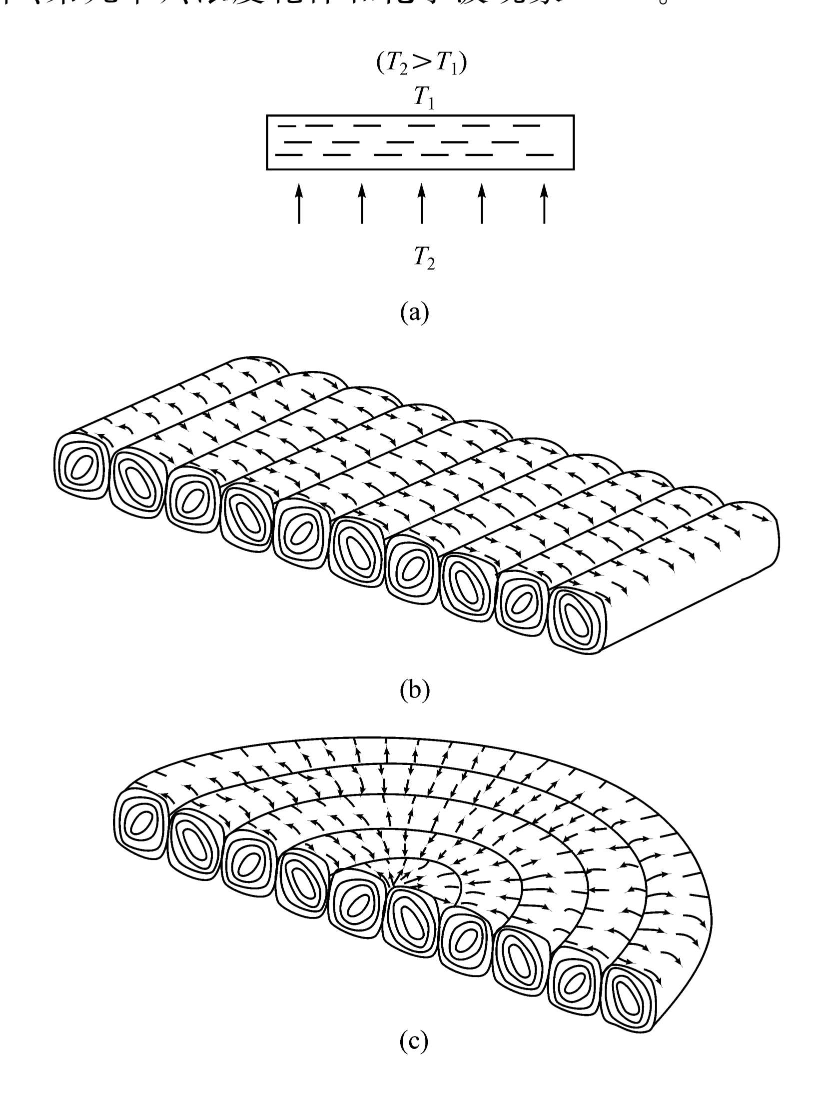


图 10－2　Benard 流实验的示意图

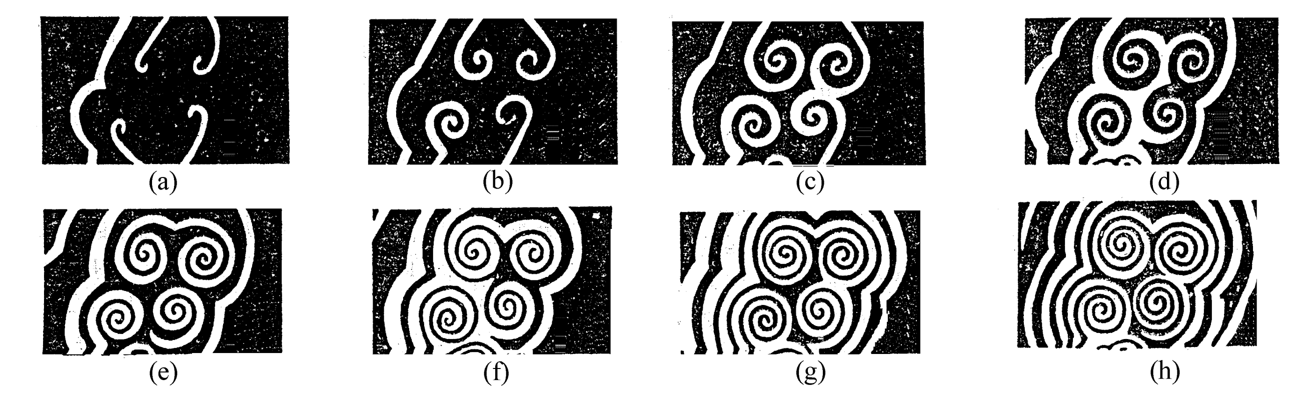


图 10－3　Zhabotinsky 花样
(八种花样对应于八个不同时刻)

其实,早在1921年,Bray就报道了化学振荡现象[22]。但一直未被重视。原因是这一现象和热力学第二定律以及Boltzmann原理(即 $S = k\ln p$)相违背,很难为当时的化学家们所接受。在化学振荡和形成有序花样的过程中,反应分子在宏观的空间距离上和宏观的时间间隔上,呈现出一种长程的一致性,长程的相关。体系中的分子就好像接受了某种统一的命令,自己组织起来,形成宏观的空间和时间上一致行动似的。这一点不仅在化学的有序现象中是如此,在其他形成有序结构的现象中也都如此。因此,这类现象被统称为"自组织现象"[6,14]。按照概率的观点,自组织现象是一种高度不可几的事件,自然就无法利用处理最可几状态的Boltzmann有序原理来解释了,这自然就构成了对经典热力学的挑战。

四、非平衡、非线性和耗散结构

究竟应该如何用物理学和化学原理来解释自组织现象的出现呢?首先需要弄清楚的是这样的现象是否和热力学基本原理,特别是否和热力学第二定律相矛盾?有人认为,自组织现象违背热力学原理,其主要依据是:热力学第二定律预言,自发过程总是使体系不可逆地趋于熵取极大值的平衡态,而不可逆过程又总是起耗散能量和破坏有序结构的消极作为。

上述结论实际上只是从孤立体系以及偏离平衡不很远的条件下总结出来的规律,而自组织现象则发生在处于开放和远离平衡的体系中。生物体是一个典型的例子。问题是处于这样的条件下,体系是否仍像孤立体系和近平衡条件下,单向地趋于平衡态并有类似行为的无序态呢?不可逆过程是否仍起一种破坏有序和仅仅耗散能量的消极作用呢?

热力学上开放体系和孤立体系的一个重要差别是:对于开放体系,随着和环境间的物质和能量的交换,存在着一个非零的熵流 $d_e S$。按照式(10-1),只要维持一个足够的负熵流($d_e S<0$),原则上体系就有可能被维持在某种比平衡态熵低的状态,这种低熵的状态可以对应于某种状态[23]。问题是体系内部的非平衡不可逆过程是否允许这种有序状态的存在。

比利时的物理学家暨化学家、诺贝尔物理学奖获得者I.Prigogine领导的布鲁塞尔学派长期从事非平衡态不可逆过程热力学理论的研究[5,3],他们首先注意到非平衡和不可逆过程在建立有序方面也能起到积极作用。提出了"非平衡可以是有序之源"的论点。当他们观察到在许多自组织现象的例子中,有序状态只有在控制参量(温度梯度、浓度梯度……)超过某一临界值才会突然出现时,认为自组织现象也是一种突变现象。

究竟什么因素能导致突变现象发生呢?相变就是一种突变。从热力学观点看,水变成冰这样的相变是由分子间相互作用,使得原来无序的均匀状态变得不稳定的结果。从这里可以得到启示,"突变现象是一种失稳现象",任何一种有序状态的出现,都可以看作是某种无序的参考态失去稳定性的结果[5]。这是研究有序现

象的出发点。Prigogine认为,体系不稳定的涨落有可能成为宏观有序结构的“种子”,“通过涨落达到有序”[3,5]。

依据这一考虑,为了弄清楚自组织现象的起因,首先就要弄清楚产生不稳定性现象的原因。概括地说,平衡态总是稳定的,而当体系处于远离热力学平衡的时候,均匀的非平衡定态就有可能失去稳定性。这就从原则上表明了宏观的有序结构有可能在远离平衡的体系中形成。但这仅仅是产生不稳定性的一个必要条件而不是充分命件。从数学的角度分析,能正确描述体系动力学行为的动力学方程,必须同时具有不稳定的特解和稳定的特解。按照微分方程的理论,具有这种特性的微分方程必须是非线性的。因此可以得出结论:产生不稳定现象同时又允许产生稳定的时空有序状态的另一个必要条件,是动力学过程中必须包括适当的非线性反馈步骤,例如一个过程的结果会影响到过程本身。

远离平衡并且内部涉及非线性动力学的体系,有可能失去稳定性、并由此产生时空有序结构。这一点意味着非平衡的不可逆过程,并不总是像在平衡附近那样起一种破坏有序的作用,而是相反,它可以成为有序之源,成为形成有序结构所不能缺少的因素。这是和平衡结构的形成以及维持的条件大不相同的。Prigogine把这种在开放和远离平衡的条件下,体系在和环境交换物质和能量的过程中,通过能量的耗散过程和内部的非线性动力学机理来形成和维持的宏观的时空有序结构称之为“耗散结构”[3,5]。它一般具有以下四个特点:

(1) 耗散结构发生在“开放系统”中,必定与外界发生能量或物质的交换。

(2) 只有当控制参量(流速、温度等)达到某一“阈值”时,它才突然出现。

(3) 它具有时空结构,对称性则低于达到阈值前的状态。

(4) 耗散结构虽是前一状态不稳定的产物,但是一旦产生,就具有相当的稳定性,不会被任何微扰所破坏。

五、非平衡态热力学基础

为了继续保持热力学的含义,又能绕过定义非平衡态热力学量的困难,在非平衡态热力学中引入了称为局域平衡的假说(assumption of local equilibrium)。其基本意义如下:设想把所讨论的体系分为许多很小的体积元,每个体积元在宏观上是足够的小,以至于可把它的性质用体积元内部的一点附近的性质来代表;但所有的体积元在微观上又是足够的大,每个体积元包含有足够多的分子(泛指体积元中的基本结构单元),因而仍能满足统计处理的要求。局域平衡假说是把从平衡态热力学中获得的结果推广到非平衡态热力学中的第一步。

在局域平衡假说的基础上,非平衡态热力学还是以热力学第一定律和第二定律为基础。因为对非平衡体系来说,态变量的值可能随位置、时间而变,总体描述可能会失去意义而必须采用局部描述,所以必须寻找各局域热力学量之间的定量关系,其出发点是各种守恒定律和连续性方程。

在非平衡体系中，一切态变量是时间和空间的函数。假定体系中任何一个特定的时、空点，这样的函数是存在并连续的，也就是说，体系可以作为某种连续的介质来处理。下面列出的是任何一个守恒能量在连续介质中必须满足的一般的连续性方程：

$$\partial \rho_Q(r,\ t)/\partial t = -\nabla J_Q(r,t) \tag{10-14}$$

其中，下标 Q 被设为某个广延量，并且是个守恒量，体系在时刻 t 和位置 r 处的 Q 的密度为 $\rho_Q(r,t)$，流密度为 $J_Q(r,t)$。

当利用这样的连续方程时，首先需要流密度 $J_Q(r,t)$ 的具体表达式，这样的表达式是由物理量的性质和动力学过程决定的。在分析了质量守恒方程、动量和能量守恒方程之后，就可以得出单位体积中的熵平衡方程：

$$\partial S/\mathrm{d}t = \partial(\rho S)/\partial t = -\nabla[SU + J_Q/T - \sum_i \mu_i J_i/T] + J_Q\nabla(1/T)$$
$$- \sum_i J_i[\nabla(\mu_i/T) - M_i F_i/T] - (1/T)\Pi:\nabla U - \sum_{i,\rho}(\upsilon_{i,\rho}\mu_i/T)r_\rho \tag{10-15}$$

式中：S——单位质量介质的熵；

μ_i——化学位；

J_Q——热流；

F_i——外力；

Π/T——黏性应力张量；

U——体积元的质心速度。

由于熵不是一个守恒量，一个体系的总熵随时间的变化可以形式地写成：

$$\mathrm{d}S/\mathrm{d}t = \mathrm{d}/\mathrm{d}t\int_v S\mathrm{d}v = \int_v(\partial S/\partial t)\mathrm{d}v = -\int_\sum \mathrm{d}\sum nJ_s + \int_v \mathrm{d}v\sigma \tag{10-16}$$

式中：J_s——通过单位面积的熵的交换速率，简称熵流；

σ——单位体积中产生熵的速率，即熵源强度，简称熵增加[式(10－1)]。

熵流可以写成：

$$J_s = SU + J_Q/T - \sum_i \mu_i J_i/T \tag{10-17}$$

右边第一项代表由对流过程引起的熵流，第二项为热传导引起的熵流，而第三项则是由扩散过程引起的熵流。因此，熵增加可以表示成：

$$\sigma = J_Q\nabla(1/T) + \sum_i J_i[-\nabla(\mu_i/T) + M_i F_i/T] + (1/T)\Pi:\nabla U$$
$$+ \sum_{i,\rho}(-\sum \upsilon_{i,\rho}\mu_i/T)r_\rho \tag{10-18}$$

式(10－18)右侧第一项与热传导有关，第二项和扩散过程(包括自然扩散和在外力场作用下的扩散)有关，第三项则与黏滞性流动有关，而第四项则和化学反应有关。值得注意的是式(10－18)中每一项本身都由两个因子的乘积组成，其中的一个因子和不可逆过程的速率有关。例如，热流 J_Q、扩散流 J_i、动量或黏性应力张量 Π/T

和化学反应速率 r_ρ，所有这些速率因子可广意地称之为不可逆过程的热力学流，或简称为“流”；另一个因子和引起相应“流”的推动力有关，如温度梯度 $\nabla(1/T)$ 引起热流，化学位梯度 $-\nabla(\mu_i/T)$ 以及外力 M_iF_i/T 引起扩散流，速度梯度 $-\nabla U$ 引起动量流等。其中 $-\sum\limits_{i,\rho}(\upsilon_{i,\rho}\mu_i)/T = A_\rho/T$，可以看作化学反应的推动力。所有这些与推动力有关的因子可以广意地称之为不可逆过程的热力学力，简称之为“力”。如果用 J_k 代表第 k 种不可逆过程的流，而用 X_i 代表第 k 种不可逆过程的力，那么，式(10-18)就可改写成如下的一般形式

$$\sigma = \sum_k J_k X_i \tag{10-19}$$

这就是说，熵增加可以写成不可逆过程广意流和相应广意力的乘积之和的形式。表 10-1 列出了扩散、热传导、黏滞流动及化学等过程的广意热力学流和广意热力学力的具体形式。

表 10-1　不可逆过程的热力学流 J_k 和热力学力 X_i

不可逆过程	J_k	X_i
扩散	物质流 J_i	$-\nabla(\mu_i/T) + M_iF_i/T$
热传导	热流 J_Q	$\nabla(1/T)$
黏滞性流动	黏性应力张量 Π/T	$-\nabla U$
化学反应	反应速率 r_ρ	$-\sum\limits_i \upsilon_{i,\rho}\mu_i/T = A_\rho/T$

在引入热力学流和力以后，可以知道经典热力学(即平衡态热力学，又叫可逆过程热力学)是研究当热力学流和力皆为零时的情况。对于开放体系，当边界条件迫使体系离开平衡态时，宏观的不可逆过程随即开始，这时热力学力和流皆不为零。依据热力学力的强、弱，可以分为两种不同的情况。

1. 线性非平衡态热力学

当热力学力很弱时，即体系的状态偏离平衡态不大时，可以认为热力学流是热力学力的某种线性函数，以平衡态作参考态。将热力学流对热力学力的函数作 Taylor 展开：

$$J = J(X) = J_0(X_0) + (\partial J/\partial X)_0(X - X_0) + \frac{1}{2}(\partial^2 J/\partial X^2)_0(X - X_0)^2 + \cdots \tag{10-20}$$

因为在平衡态，力和流均为零，即

$$X_0 = 0; \qquad J_0 = 0 \tag{10-21}$$

对单一过程，于是有

$$J = LX \tag{10-22}$$

其中已定义

$$L = (\partial J / \partial X) \tag{10-23}$$

式(10－22)就是热力学力和流之间的唯象关系,而比例系数,即式(10－23)则称为唯象系数。唯象关系式(10－22)表明,热力学力和热力学流之间满足线性关系。凡是能满足这种线性关系的非平衡态归属于非平衡态线性区,而研究线性区特性的热力学称之为线性非平衡态热力学或线性不可逆过程热力学。

当代科学界把热力学的研究历史分成了三个发展阶段:①第一阶段研究当热力学力和热力学流皆为零的情况,这就是平衡态热力学,或者叫做可逆过程热力学或经典热力学。经典热力学已有很成熟的理论,对物理、化学和自然科学的其他领域已产生过并将继续发挥重要的作用,但它主要限于描述处于平衡态和经受可逆过程的体系,主要适用于研究孤立体系或封闭体系。②研究线性非平衡态热力学是热力学发展的第二阶段,现在也已有了比较成熟的理论。③非线性、非平衡态热力学的研究则属于发展的第三阶段,现在正在发展之中,尚未建立起合适的理论,在下一节中将做简要的介绍。

现在再具体介绍一下线性非平衡态热力学的内容。有许多实验事实,特别是有关物质和能量传输过程的实验事实表明,在某些条件下,热力学力和流之间确凿可以满足式(10－22)表达的线性唯象关系。例如,在各向同性介质中,热流确实正比于绝对温度(或绝对温度的倒数)的梯度,这就是热传导的 Fourier 定律

$$W = -(L/T^2)(\partial T/\partial r) = -\lambda(\partial T/\partial r) \tag{10-24}$$

式中:λ——热传导系数,$\lambda = L/T^2$;

W——热流。

另外,描述二元体系中扩散过程的 Fick 扩散定律和电导的 Ohm 定律等,也都能满足这种线性关系。对于化学反应,情况有所不同,线性关系只在化学反应十分接近于化学平衡的条件下才适用。

应该指出的是,线性关系式(10－22)中的唯象系数 L 并不是一个常数,可以是体系的某些特征参数的函数。例如,它可以取决于化学平衡组分的浓度,即它与体系对应的平衡态的性质有关。但唯象系数与参数的变化速率无关,因此,也就与它所关联的流和力无关。

式(10－22)所表示的线性关系适用于体系中只有一种非平衡过程的情况,因而体系中只有一种过程的推动力和一种非零的速率过程,即只有一种热力学力和一种热力学流。但如果体系中同时发生着多种非平衡过程,实验表明,一种非平衡过程的速率(流)不仅取决于该过程的推动力,而且还受其他非平衡过程的影响,即不同的非平衡的不可逆过程之间可以存在某种耦合。例如,非平衡的温度分布不仅能引起热流,而且还可以引起物质流,这就是热扩散现象;浓度分布的不均匀不仅能引起物质流,还能引起热流和能量流,另外还有压强差不仅能引起物质流还能引起电流,即动电效率,如此等等。因此,一般说来,一种流 J_k 是体系中各种力 $\{X_l\}$ 的函数:

$$J_k = J_k(\{X_l\}) \qquad (10-25)$$

将式(10－25)作 Taylor 展开,如体系中所有不可逆过程都十分接近于平衡,这时所有过程的推动力(X_l, X_m,…)都将足够的弱,以至于可以忽略展开式中所有关于力的高次幂的项而只保留其线性项。同时考虑到 $J_k(\{X_{l,0}\}) = 0$ 和式(10－22)一般,也可得到线性唯象关系

$$J_k = \sum_l L_{k,l} X_l \qquad (10-26)$$

同样,唯象系数被定义为

$$L_{k,l} = (\partial J_k / \partial X_l)_0 \qquad (10-27)$$

唯象系数 $L_{k,l}$($l \neq k$)反映了各种不同的不可逆过程之间的交叉耦合效应,它可能和体系内在的特性,如温度、压力或组分浓度等有关,但与这些参数的变化速率无关。

线性唯象关系本身被看成是热力学以外的一种假设,但一旦做出了这样一种假设,热力学方法就可以提供许多关于唯象系数 $L_{k,l}$ 性质的信息,而这些信息的获得并不需要特定的动力学模型,它们可以从一般热力学原理或其他自然原理对唯象关系的限制演绎出来。由热力学第二定律,体系中总的熵增加总是正的,即

$$\sigma = \sum_k J_k X_k = \sum_{k,l} L_{k,l} X_k X_l \geqslant 0 \qquad (10-28)$$

这一不等式定义了一个关于力的正定二次型,它代表了热力学第二定律对唯象系数 $L_{k,l}$ 的限制。

Curie-Prigogine 对称性原理(空间对称性原理)对唯象系数的限制如下:在各向同性的介质中,不同对称性的流和力之间不存在耦合[59]。例如,在各向同性介质中的化学反应和扩散(或传导)之间不存在耦合,这是因为化学反应的力是标量,它不能产生像热流和扩散流那样具有较少对称元的矢量流,它们之间的耦合系数必须是零。上述结论仅适用于各向同性的情况,在非各向同性的介质中,唯象定律可以允许不同对称性的力和流之间的耦合。例如,在生物膜中所谓的活性输送过程——某些组分逆着浓度梯度减少的方向扩散。

唯象系数还受微观可逆性原理的限制,这一限制导致了线性不可逆过程热力学的最重要的结论:线性唯象系数具有对称性,其数学表达式为

$$L_{k,l} = L_{l,k} \qquad (10-29)$$

其物理意义是:当第 k 个不可逆过程的流 J_k 受到第 l 个不可逆过程的力 X_l 影响时,第 l 个不可逆过程的流 J_l 也必将同样受到第 k 个不可逆过程的力 X_k 的影响,并且表征这两种相互影响的耦合系数相同。上述结论在不可逆过程热力学的发展过程中起着关键的作用,可以说是奠定线性不可逆过程热力学的基石。唯象系数间的这种关系首先由 Onsager 于 1931 年确定,因此它又被称为 Onsager 倒易关系(Onsager reciplocity relation)[24]。

Onsager 倒易关系的重要性在于它的普适性,它已得到许多实验的支持。它

的这种普适性首次表明了非平衡态热力学和平衡态热力学一样,可以产生与特定的微观模型无关的一般性结果。从实践的观点看,Onsager 关系的重要性还在于它大大减少了实验分析的困难和工作量。因为,虽然线性唯象关系恰当地关联了各种缓慢的不可逆过程,它们的应用仍有很多困难。例如,即使在只有两种力和流的最简单的情况下,也还有四个唯象系数需要确定,也就是说至少还需要四个独立的实验。至于有更多的力和流的情况,那么,需要确定的唯象系数就要大大增加,使实验分析变得更加困难。有了 Onsager 关系,需要确定的唯象系数的数目就可以大为减少。所需的实验工作也可以大大节省。

应该注意,只有在所定义的力和流能满足

$$\sigma = \sum_k X_k J_k \qquad (10-28)$$

的情况下,式(10-29)的倒易关系才是正确的,也就是说,力和流的乘积必须具有熵增加的量纲。

Onsager 倒易关系本身是一种宏观的唯象关系,但其起源却是微观的,它来源于力学方程的时间可逆性;但它的推导需要统计力学的理论把宏观性和微观性联系起来,其主要依据是 Einstein 的涨落理论[25]和微观可逆性原理[26]。Einstein 的涨落理论指出:一个体系处于某一状态的概率 p 取决于该状态的熵与其平衡态之差,即

$$p \backsim e^{(S-S_0)/k} = e^{-\Delta_i S/k} \qquad (10-30)$$

式中:k——Boltzmann 常量;

$\Delta_i S$——熵差[3]。

微观可逆性原理指出:单个粒子的一切力学方程对 $t \to -t$ 的变换是不变的。

线性非平衡态热力学的另一个重要结果是 Prigogine 于 1945 年确立的最小熵增加原理[3,37],按照这一原理,在接近平衡的条件下,和外界强加的限制(控制条件)相适应的非平衡定态的熵增加具有极小值。利用变分原理可以证明,和一定的限制相适应的定态的熵增加具有极小值。最小熵增加原理反映了非平衡态的一种"惰性"行为:当边界条件阻止体系到达平衡态时,体系将选择一个最小耗散的态,而平衡态仅仅是它的一个特例,即熵增加为零、或称零耗散的态。从最小熵增加原理可以得到一个重要结论:在非平衡态热力学的线性区,非平衡定态是稳定的。这一结论很容易通过将非平衡定态的熵增加和平衡态的熵函数的行为作类比而获得。

应该强调的是最小熵增加原理所依据的条件要比线性唯象关系所依赖的条件更严。在证明最小熵增加原理的过程中,除了利用 Onsager 倒易关系之外,还假定唯象系数是常数,这些都是对实际体系很强的限制。另外,当体系中存在着像储存能量那样的"惯性"过程时,例如在带有电容的电路中或具有"记忆"的介质中,即使力和流之间能满足线性关系,但熵增加对时间的导数却不一定是负的,即最小熵增加原理并不一定能成立。因此,最小熵增加原理并不是普适性的;即使在非平衡态

的线性区，其实并不能肯定定态总是稳定的。

从前面的讨论可知，线性非平衡态热力学作了如下几个假定：①热力学力和流之间满足线性唯象关系；②Onsager 倒易关系是有效的；③唯象系数可当作常数处理。

这些假设实际上要比局域平衡假说所要求的条件严格得多，要求体系中所有不可逆过程都十分接近于平衡态。但是人们关心的大部分体系是远离平衡的、并且不满足线性关系。另外，唯象系数也不是常数。因此有必要延伸前面讨论的线性理论来研究具有非线性唯象关系的情况。

当体系远离平衡时，虽然体系仍可发展到某个不随时间变化的定态，但是这个远离平衡的定态不再总能像平衡态或接近平衡的非平衡定态那样，能用某个适当的热力学势函数(例如平衡态的熵或自由能和近平衡的非平衡定态的熵增加)来表征。由于在远离平衡时缺乏任何热力学势函数，便不再有一个确定的普适的过程发展规律。一个远离平衡的体系将随时间发展到哪个极限状态取决于动力学过程的详细行为，这和体系在近平衡时的发展规律形成鲜明的对照。在近平衡情况下，不管体系中的动力学机制如何发展，过程总是单向地趋于平衡态或与平衡态有类似行为的非平衡定态。在平衡态热力学中，不可逆的动力学过程只是暂时的，体系发展的极限状态可由纯粹的热力学因素决定。非平衡态热力学所研究的体系中存在着非平衡的不可逆过程，热力学和动力学是紧密相关的，因此在远离平衡的条件下，过程的发展方向不能依靠纯粹的热力学方法来确定，必须同时研究动力学的详细行为。

2. 非线性、非平衡态热力学

当热力学力不是很弱时，即体系远离热力学平衡时，则热力学流以热力学力为函数的 Taylor 展开式(10－20)中，包含有热力学力的高次幂的那些项的贡献可能不再是很小的，因而必须在展开式中保留那些非线性的高次项。这样，热力学流就成为热力学力的非线性函数；这种热力学力和热力学流之间超过线性的关系，就必须在上述非线性关系的非平衡态或者非平衡态的非线性区范围内来考虑。研究这种非线性区特性的非平衡态热力学称为非线性非平衡态热力学或非线性不可逆过程热力学。研究非线性区的非平衡态热力学是热力学发展的第三阶段。

前面已经谈及，为了解释自组织现象的出现，需要确定在什么样的情况下参考态会变得不稳定，在非平衡态的非线性区，最小熵增加原理不再有效，体系的稳定性也就不能再从熵函数或熵增加的行为来判断，这也就是说，在非线性区，熵或熵增加不再具有热力学势函数的作用。如果还想继续从热力学角度来探索非线性区的稳定特性，那就必须另外寻找适当的热力学势函数，再从这个函数的行为来判断非线性区的稳定特解。这里，由 Lyapunov 确立的关于非线性微分方程的解的稳定性理论就成为解决这个问题的一条有效途径。

虽然稳定性的概念并不十分复杂,但要确定由非线性方程组所描述的体系的稳定性却不是件容易的事,因为大多数非线性微分方程组是不可能或很难精确求出其解的解析表达式的。这就使得直接从特定的动力学方程组作稳定性分析显得十分困难。因此寄希望于在不具体解出方程组的解的情况下就能判断体系的稳定性,正如在确定平衡态和非平衡态线性区的稳定性时那样。在这方面,Lyapunov 建立了可以讨论非线性方程组解的稳定性问题的较为普适的理论。

关于微分方程组解的稳定性的确切数学定义应该是这样的:对于一个任意的高阶常微分方程,如果把各阶导数当作未知数处理,总可以用一组一阶方程来替代。例如,下面的二阶微分方程:

$$d^2X/dt^2 = f(X, dX/dt) \tag{10-31}$$

总可以用如下的两个一阶方程:

$$dX/dt = Y;\qquad dY/dt = f(X, Y) \tag{10-32}$$

来代替,在下面的讨论中,仅考虑如下一般的一阶微分方程组:

$$dX_i/dt = f_i(X_1, X_2, \cdots, X_n)\qquad (i = 1,2,\cdots,n) \tag{10-33}$$

设在初始条件 $X_i(t_0) = X_i^0$ 的情况下,式(10-30)的方程组有解 $X_i(t)$,如果当初始条件发生一个小的扰动而成为 $X'_i(t_0) = X_i^0 + \eta$ 时,方程组有新解 $X_i(t, \{\eta\})$,则稳定性的定义为[28]:如果对于任意给定的 $\varepsilon > 0$,总有 $\delta > 0$(δ 一般与 ε 和 t_0 有关),使得条件 $|\eta| \leqslant \delta$ 满足时,对一切 $t \geqslant t_0$,总有

$$|X_i(t,\{\eta\}) - X_i(t)| < \varepsilon\qquad (i = 1, 2,\cdots, n) \tag{10-34}$$

则称方程组的解 $X_i(t)$ 为稳定的,否则为不稳定的。这样定义的稳定性称为 Lyapunov稳定性。

如果 $X_i(t)$ 是稳定的,并且可满足

$$\lim_{t\to\infty} |X_i(t,\{\eta_i\}) - X_i(t)| = 0\qquad (i = 1, 2,\cdots, n) \tag{10-35}$$

则称 $X_i(t)$ 是渐近稳定的。

定义:设 $V(X_1, X_2, \cdots, X_n)$ 为在坐标原点($X_1 = X_2 = \cdots = X_n = 0$)某个领域 Ω 内定义的连续的单值函数,$V(0, 0,\cdots) = 0$,如果 V 在域 Ω 内不变号则称 V 在域 Ω 内是定号的;如果在域 Ω 内恒有 $V \geqslant 0$,则称 V 在域 Ω 内为常正的;如果在域 Ω 内除原点之外都有 $V > 0$,则称函数 V 为正定的;如果 $-V$ 是正定的(或常正的),则称 V 是负定的(或常负的)。假定式(10-33)的方程组(或通过坐标变换后的方程组)有零解($X_1 = X_2 = \cdots = X_n = 0$),并设函数 $V(X_1, X_2, \cdots, X_n)$ 关于所有 $X_i(i = 1, 2,\cdots, n)$ 的偏导数存在并且连续,以式(10-33)方程组的解代入,然后对 t 求导数可得

$$dV/dt = \sum_i (\partial V/\partial X_i)(dX_i/dt) = \sum_i (\partial V/\partial X_i)(X_1, X_2, \cdots, X_n) \tag{10-36}$$

这样求得的导数 dV/dt 称之为函数 V 通过方程组式(10-33)的全导数。

Lyapunov 稳定性理论的主要思想是利用函数 V 及其全导数 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ 的性质来确定方程组的解的稳定性。具有这种特性的函数 $V(X_1, X_2, \cdots, X_n)$ 称之为 Lyapunov 函数。Lyapunov 确定了如下的一个稳定性定理。

定理:如果对微分方程式(10－33)可以找到一个正定函数 $V(X_1, X_2, \cdots, X_n)$,其通过式(10－33)的全导数 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ 为常负的或恒等于零,则式(10－33)的零解($X_i = 0$, $i = 1, 2, \cdots, n$)为稳定的;如果 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ 为负定的,则零解是渐近稳定的;如果在除原点以外的某个邻域内恒有 $V(\mathrm{d}V/\mathrm{d}t) > 0$,则零解是不稳定的。

为了弄清楚在非平衡态的非线性区,体系的稳定特性和随时间的发展方向,下面来研究在非线性区中熵增加的时间变化行为。

形式上,熵增加的时间变化可分解成两个部分:一部分和热力学力的时间变化有关;另一部分则和热力学流的时间变化有关。

$$\mathrm{d}\tau/\mathrm{d}t = \int \mathrm{d}V \sum_k J_k(\mathrm{d}X_k/\mathrm{d}t) + \int \mathrm{d}V \sum_k X_k(\mathrm{d}J_k/\mathrm{d}t) \equiv \mathrm{d}_x\tau/\mathrm{d}t + \mathrm{d}_j\tau/\mathrm{d}t \tag{10－37}$$

其中,τ 为体系总的熵增加;右侧第一项代表由力的时间变化对熵增加变化的贡献;右侧第二项代表流的时间变化对熵增加变化的贡献。

在非平衡态的非线性区,虽然 $\mathrm{d}\tau/\mathrm{d}t$ 没有任何一般的普适行为,但是可以证明,如果边界条件与时间无关,则有

$$\mathrm{d}_x\tau/\mathrm{d}t \leqslant 0 \tag{10－38}$$

式(10－38)表明,在局域平衡假说成立的前提下,即使在非平衡态的非线性区,只要边界条件与时间无关,在熵增加的时间变化中,力的时间变化部分的贡献总为负或为零。因为这个结论同时适用于线性区和非线性区(当线性唯象关系和 Onsager 倒易关系满足时,式(10－38)等价于最小熵增加原理),它是在非平衡态热力学中迄今得到的最一般的结果,已被称之为普适发展判据(general evolution criterion)[29]。但用普适发展判据来分析非平衡态的性质时,发现在非线性区定态的稳定性并没有一般的规律,为了弄清楚体系在非线性区的行为,还需要具体分析非平衡态的稳定性条件。

下面的分析假定体系处于等温、等压的条件下,其中只有化学反应和扩散两种动力学过程。体系偏离定态时的熵和熵增加的值必定与相应的定态值不同。设其差别为 ΔS 和 $\Delta\tau$。如果体系的状态对定态的偏离很小,那么,就可以将 ΔS 和 $\Delta\tau$ 展开。

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + \cdots \tag{10－39}$$

$$\Delta\tau = \delta\tau + \frac{1}{2}\delta^2\tau + \cdots \tag{10－40}$$

式(10－39)中的 $\delta^2 S$ 称之为超熵,计算表明,$\frac{1}{2}\delta^2 S$ 的时间导数正好等于超熵增加

$\delta_X \tau$,即

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}t\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) = \delta_X \tau \tag{10-41}$$

根据动力学的具体情况,$\delta_X \tau$ 的符号可正、可负、也可以为零。因此,$\mathrm{d}/\mathrm{d}t\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)$ 也可能是正的、负的或为零。另外,在局域平衡假说成立的前提下,$\delta^2 S$ 总是小于零的(只有在定态,$\delta^2 S$ 为零)。由此可见,在局域平衡假说的基础上,相对于参考态的熵的二级偏离(超熵)总是负的:

$$\delta^2 S < 0 \tag{10-42}$$

当体系接近平衡时,有

$$\delta J_k = J_k;\quad \delta X_k = X_k$$

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}t\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) = \delta_X \tau = f\mathrm{d}V\sum_k J_k X_k = \tau \geqslant 0 \tag{10-43}$$

因此,在近平衡时 $\delta^2 S$ 可以看作是体系的一个 Lyapunov 函数,这保证参考态是渐近稳定的。对于远离热力学平衡的情况,虽然式(10-42)仍然成立,但 $\mathrm{d}/\mathrm{d}t\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)$ 并没有确定的符号,它取决于动力学过程的详细情况。如果对于 $t \geqslant t_0$,对于参考态则总有

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}t\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) > 0 \tag{10-44a}$$

则参考态是渐近稳定的,如果

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}t\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) < 0 \tag{10-44b}$$

参考态是不稳定的。当

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}t\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) = 0 \tag{10-44c}$$

则参考态处于临界稳定性。整个情况如图 10-4 所示。

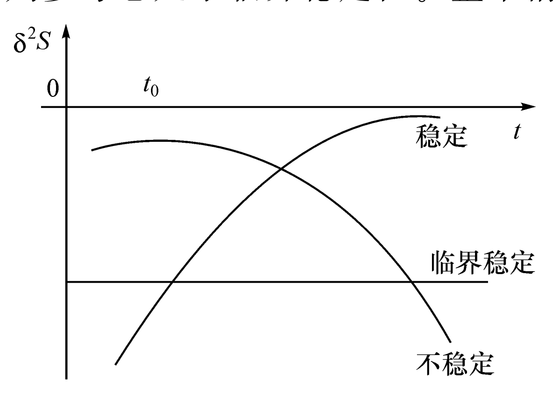


图 10-4 $\delta^2 S$ 的时间变化和参考态的稳定性

上述非平衡态热力学稳定性是人们迄今第一次用热力学量给出的不稳定现象的热力学含义的理论。它第一次指出了偏离热力学平衡的“距离”对于体系稳定特性的重要作用。稳定性判据式(10-44)是第一次给导致不稳定现象的动力学过程做了自然的分类,这种分类表明了像自动催化这一类非线性过程的特殊作用。

对于一般的情况,体系的动力学过程可以写成如下的形式[式(9-2)]

$$dX/dt = f(X, \lambda) \quad (10-45)$$

式中：X——组分的浓度；

λ——某个(或一组)控制参量。

在平衡态时 $\lambda = \lambda_0$，当 λ 的取值偏离 λ_0 时，体系就将偏离平衡态；当 λ 偏离 λ_0 的程度越大，体系偏离平衡态的程度也越大，即 λ 的值可以表征体系偏离平衡的程度以及体系受外界控制的程度。

当体系的状态接近于平衡态，即在非平衡态的线性区时，也就是当控制参量 λ 的值接近于 λ_0 时，最小熵增加原理将保证非平衡定态的稳定性。自发过程总是使体系回到和外界条件相适应的定态(在孤立体系的条件下为平衡态)。在空间均匀和不随时间变化的边界条件下，这样的非平衡定态通常有和平衡态相似的定性行为。例如，保持空间均匀性、时间不变性和对各种扰动的稳定性。因此，在这种条件下，体系中不可能自发产生任何时空有序结构。当体系远离热力学平衡，即在非平衡态的非线性区时，控制参数 λ 的值超过某个临界值 λ_c，即当体系偏离平衡态、超过某个临界距离时，非平衡参考态定态有可能失去稳定性，对该参考定态的一个很小扰动，就可以使体系越来越偏离这个空间均匀的、但缺乏任何时空特性的状态而发展到一个新的状态。这个新的状态可能保持那个不稳定的扰动的(当然是放大了的)时空定性行为，于是这个由参考定态失稳而导致的新状态，可以对应于某种时空有序结构，后者在热力学范围内已常被称为耗散结构。

上述情况可借助于图 10-5 来说明。设体系在 $t \to \infty$ 时的极限状态，可以用组分的浓度 $\| X_i \|$ 来描述(当体系为均匀并不随时间变化时，$\| X_i \|$ 为平均浓度；当体系为不均匀或随时间变化时，$\| X_i \|$ 代表 X_i 的最高浓度)。很显然，$\| X_i \|$ 的值取决于体系所处的条件，即它会随控制参数 λ 的值而变化。假如在 $\lambda = \lambda_0$ 时体系的极限状态是平衡态，其组分的平衡浓度为 $\| X_i^0 \|$；随着 λ 偏离 λ_0，与 λ 值相适应的极限状态(非平衡定态)的浓度 $\| X_i \|$ 会随之偏离 $\| X_i^0 \|$；在到达 $\lambda = \lambda_c$ 之前(即定态保持渐近稳定性时)，$\| X_i \|$ 随 λ 的变化是连续的和平滑的。用图 10-5 中的曲线(a)来描述。在曲线(a)上的每一点所对应的状态的行为很类似于平衡态的行为，例如，保持空间均匀性和时间不变性。这些可以被看作是热力学平衡态的自然延伸，因而曲线(a)可叫做热力学分支(thermodynamic branch)[58] 当 $\lambda \geqslant \lambda_c$ 时，热力学分支(a)的延续(b)分支变得不稳定，此时一个很小的扰动就能强迫体系离开热力学分支而跳跃到另一个稳定的

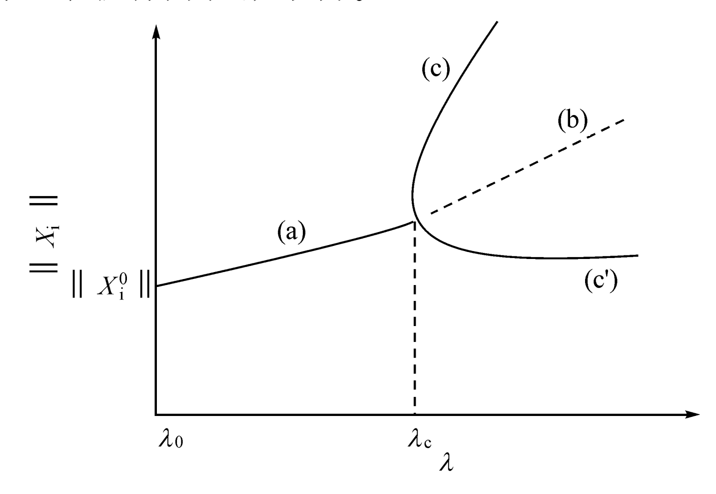


图 10-5　分叉现象

(a)热力学分支；(b)热力学分支的不稳定部分；(c)和(c′)耗散结构分支

分支(c)或分支(c′)。分支(c)或分支(c′)上的每一个点可能对应于某种时空有序状态,这样的有序状态只有在 λ的值偏离 λ_0 足够大,即体系离开平衡态的距离足够远的情况下才有可能出现,而且它们是以突变的方式发生的,其行为和热力学平衡态有本质的区别。这样的有序态属于耗散结构,分支(c)和分支(c′)叫做耗散结构分支。当$\lambda=\lambda_c$时,热力学分支刚开始变得不稳定,一个或两个新的分支即可从这里产生(由热力学讨论并不能确定新分支的数目及其行为,它们的确定需要进行具体的动力学分析)。在 $\lambda=\lambda_c$ 点附近,几个分支组成的图案很像一把叉子,因此这类现象称为分叉现象或分支现象(bifurcation), 参见本书第九章图 9-7。$\lambda=\lambda_c$这个点称为分叉点或分支点,超过分支点 λ之后,耗散结构分支上每一点对应于某种时空有序状态,这就有可能破坏体系原来的对称性,因而这类现象也常叫做对称性破缺不稳定性(symmetry breaking instabilities)现象。

综上所述,非平衡态热力学指出了在远离平衡时出现分支现象和对称性破缺不稳定性现象的可能性,为用物理学或化学原理解释自然界中出现的宏观有序现象扫清了最主要的障碍。非平衡态热力学并未抛弃经典热力学的基本结论,而是给以新的解释和重要的补充,从而使人们对自然界的发展过程有一个更完整的认识:在平衡态附近,发展过程主要表现为趋向平衡态或与平衡态有类似行为的非平衡定态,并且总是伴随着无序的增加和宏观结构的破坏;在远离平衡的条件下,非平衡定态可以变得不稳定,而发展过程可以经受突变,并导致宏观结构的形成和宏观有序的增加。这种认识不仅为弄清物理学、化学、材料科学学科中各种有序现象的起因指明了方向,也为阐明像生命起源、生物进化以至宇宙发展等复杂问题提供有益的启示,更有助于人们对宏观过程不可逆性的本质及其作用的认识深化。

第二节　非平衡态热力学在化学反应中的应用

在这一节中,将专门讨论与化学反应有关的非平衡态热力学问题。

一、反应进度和 de Donder 反应亲和力[69,80]

设在封闭体系中进行一个不可逆过程

$$\upsilon_A A + \upsilon_B B \longrightarrow \upsilon_C C + \upsilon_D D$$

如果在初始时刻,体系中只有 A 和 B 两种组分,它们的物质的量分别为

$$N_A = N_A^0 \quad 和 \quad N_B = (\upsilon_B/\upsilon_A)N_A^0 + N_B' \tag{10-46}$$

随着反应的进行,组分 A 和 B 的物质的量逐渐减少,而组分 C 和组分 D 的物质的量则逐渐增大,到反应完了时,体系中各组分的物质的量分别为

$$N_A = 0$$

$$N_B = N_B'$$

$$N_C = -(\upsilon_C/\upsilon_A)N_A^0$$

$$N_D = -(\upsilon_D/\upsilon_A)N_A^0 \tag{10-47}$$

今定义如下的一个量,即

$$\varepsilon(t) = 1/\upsilon_A[N_A(t) - N_A^0] \tag{10-48}$$

式中:$N_A(t)$——在反应过程中某时刻 t 时组分 A 的物质的量。

这就容易计算出反应过程中各组分的物质的量,分别为

$$N_A(t) = N_A^0 + \upsilon_A \varepsilon(t)$$

$$N_B(t) = (\upsilon_B/\upsilon_A)N_A^0 + \upsilon_B \varepsilon(t)$$

$$N_C = \upsilon_C \varepsilon(t)$$

$$N_D = \upsilon_D \varepsilon(t) \tag{10-49}$$

由反应引起的各组分的浓度变化为

$$\mathrm{d}N_A = \upsilon_A \mathrm{d}\varepsilon$$

$$\mathrm{d}N_B = \upsilon_B \mathrm{d}\varepsilon$$

$$\mathrm{d}N_C = \upsilon_C \mathrm{d}\varepsilon$$

$$\mathrm{d}N_D = \upsilon_D \mathrm{d}\varepsilon$$

$$\mathrm{d}N_A/\upsilon_A = \mathrm{d}N_B/\upsilon_B = \mathrm{d}N_C/\upsilon_C = \mathrm{d}N_D/\upsilon_D = \mathrm{d}\varepsilon \tag{10-50}$$

这就给出了一个体系由某一给定化学反应引起的体系状态的变化,可以用单个变量 ε 的变化来度量,因而 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}t$ 这个量可以用来表征化学反应的速率,而 ε 这个量则反映体系中化学反应进行的程度,所以也可以称之为反应进度[36]。

对于一个恒温、恒压的体系,由 m 种组分参与的第 ρ 个化学反应所引起的 Gibbs 自由能变化可写成

$$\mathrm{d}G = \sum_{i=1}^{m} \mu_i \mathrm{d}N_i = \sum_{i=1}^{m} \mu_i \upsilon_i \mathrm{d}\varepsilon \tag{10-51}$$

因此

$$(\partial G/\partial \varepsilon)_{p,T} = \sum_{i=1}^{m} \mu_i \upsilon_{i,\rho} = -\underline{A}_\rho \tag{10-52}$$

这里引入了表 10-1 中应用的符号 $\underline{A}_\rho$。

如果在上述反应中考虑逆反应,那么,在化学平衡时体系的 Gibbs 自由能就必须取极小值,因而有

$$\underline{A}_{p,T}^0 = -(\partial G/\partial \varepsilon)_{p,T}^0 = 0 \tag{10-53}$$

注意:按照惯例,以上公式中的上标或下标 0 代表所表示的量是在平衡态求得的值。

式(10-53)代表在化学平衡态时 A^0 的值为零。当体系偏离平衡态时,按平衡态热力学,在恒温、恒压条件下体系的 Gibbs 自由能随化学反应的进度而减少,即

$$\mathrm{d}G = (\partial G/\partial \varepsilon)_{p,T}\mathrm{d}\varepsilon = -A_\rho \mathrm{d}\varepsilon \leqslant 0 \tag{10-54}$$

于是当 $\underline{A}_\rho > 0$ 时,$\mathrm{d}\varepsilon > 0$,按照式(10-48)对 ε 的定义,可以知道反应是正向进行的;反之,当 $A_\rho < 0$ 时,$\mathrm{d}\varepsilon < 0$,反应则逆向进行。因此,$A_\rho$ 的符号决定了化学反

应的方向，正如温度梯度决定了热传导的方向一样。因此，A_ρ 这个量可以看作是化学反应的推动力。

根据熟知的化学位和组分浓度间的关系，容易导出 $\underline{A}_\rho$ 和体系中各组分间的关系。对于理想体系，如理想气体和理想溶液，有

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln X_i \qquad (10-55)$$

式中：$\mu_i^0(T, p)$——组分 i 在标准状态下的化学位，它的值是温度和压力的函数，但与浓度无关；

X_i——组分 i 的摩尔分数。

根据 A_ρ 的定义，对于可逆反应容易得到

$$\underline{A} = RT \ln [(KA^{-\upsilon A} B^{-\upsilon B})/(C^{\upsilon C} D^{\upsilon D})] \qquad (10-56)$$

式中：A, B, C, D——相应组分的摩尔分数。

$$K = \exp[-1/RT(\sum_i \mu_i^0 \upsilon_i)] = k_1/k_2 = (C_0^{\upsilon C} D_0^{\upsilon D})/(A_0^{-\upsilon A} B_0^{-\upsilon A}) \qquad (10-57)$$

式中：A_0，B_0，C_0，D_0——相应组分在化学平衡时的摩尔分数。

从式(10－56)和式(10－57)再次可以看到，在达到平衡时，A的值为零。如果让体系逐渐偏离平衡，例如通过逐渐从体系中除去一些组分 C，从式(10－56)可知，$\underline{A}$的绝对值将逐渐增加。因此，$\underline{A}$的大小又反映了体系的实际状态偏离化学平衡态的程度；换句话说，可以用A来“度量”体系的实际状态和化学平衡态之间的“距离”，并再次表明，可以用A来“度量”化学反应的推动力。正是因为这个缘故，de Donder 给A起了一个名字，叫做反应亲和势或亲和力(affinity)[80]，以区别于经典热力学上的化学亲和势 μ_i。

下面就用反应亲和力的概念来分析化学平衡的稳定性和扩散稳定性之间的关系。对于只有一个化学反应的情况，根据反应亲和力[式(10－52)]和反应进度[式(10－48)]的定义，可以把扩散稳定性条件

$$\sum_{i,j} (\partial \mu_i / \partial n_j) \partial n_i \partial n_j > 0 \qquad (10-58)$$

改写为

$$\sum_{i,j} (\partial \mu_i / \partial N_i) \partial N_i \partial N_j = -(\partial \underline{A} / \partial \varepsilon)_0 (\delta\varepsilon)^2 > 0 \qquad (10-59)$$

于是，从扩散稳定条件可以得到

$$(\partial \underline{A} / \partial \varepsilon)_0 < 0 \qquad (10-60)$$

这意味着，反应的进行将使反应亲和力的绝对值减小。这正好表达了化学平衡是稳定的这一意义。

将式(10－60)推广到同时有 m 个化学反应的情况，可得

$$\sum_{\rho,\rho'} (\partial \underline{A}_\rho / \partial \varepsilon_{\rho'})_0 \delta\varepsilon_\rho \delta\varepsilon_{\rho'} < 0 \qquad (\rho, \rho' = 1, 2, 3, \cdots, m) \qquad (10-61)$$

这是整个体系中化学平衡的稳定条件。

由以上结果可以做出结论:如果一个体系对于扩散过程是稳定的,那么,化学平衡自动地也是稳定的,反之亦然[36]。但正如以后将要看到的(本节三),当体系处于远离化学平衡时,情况会完全不同,即使是一个空间均匀的定态对于扩散过程是稳定的,但对于化学反应可能还是不稳定的。

二、线性非平衡态热力学

前已述及,线性唯象关系式(10-22)并非热力学的基本假设,但有许多实验事实,表明在某些条件下,热力学力和流之间又确凿可以满足这种线性关系。对化学反应情况则有所不同,只有在反应十分接近平衡的条件下才适用。为了说明这一情况,考虑如下的一个最简单的反应步骤: $\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$,按上节规定,反应过程的力(即反应亲和力,记作$\mathcal{A}$除以温度)和流(即反应速率,记作 r)分别为

$$\mathcal{A}/T = R\ln(k_1[\mathrm{A}]/k_2[\mathrm{B}]) \tag{10-62}$$

$$r = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] \tag{10-63}$$

从式(10-62)和式(10-63)两式可以得到流和力的关系为

$$r = k_1[\mathrm{A}](1 - k_2[\mathrm{B}]/k_1[\mathrm{A}]) = k_1[\mathrm{A}][1-\exp(-\mathcal{A}/RT)] \tag{10-64}$$

为了得到如式(10-22)那样的线性关系,必须满足

$$\mathcal{A} \ll RT \tag{10-65}$$

只有在这种情况下,才可以围绕$\mathcal{A}=0$(即化学平衡)。将式(10-64)右侧作 Taylor 展开,并取其一级近似,可得到

$$r = k_1([\mathrm{A}]/R)(\mathcal{A}/T) \tag{10-66}$$

不等式(10-65)给出了符合线性关系的化学反应必须满足的条件,这个条件相当于反应非常接近于化学平衡。一般说来,在所关心的化学过程中,总的反应亲和力常常可能相当大,因而并不能满足不等式(10-65),也就是说,线性唯象关系式(10-22)对总的化学反应过程并不适用。从这点意义上说,化学过程一般应属于非线性的非平衡态热力学研究的对象。但是线性非平衡态热力学是非线性理论的基础,线性理论对传输过程的研究已显示出有很大的指导意义,而化学过程实际上是离不开像扩散那样的传输过程的,就是对化学过程本身,线性理论同样也能给出不少有益的启示。这是因为,虽然一个总的化学反应过程可能是远离平衡而不能满足线性关系,但是总的化学反应过程是常常可以分解成许多反应步骤的,这样一来,每个反应步骤所对应的亲和力就很可能充分地小,以至于线性关系仍然可适用于反应的这些分步骤。例如,虽然总的来说,生物体处于远离平衡的条件下,但实际上许多生物化学过程却是接近于平衡的,而且许多生物过程又几乎是可逆的。因此,线性非平衡态热力学对研究化学反应过程来说也具有重要的指导意义。

还应该注意到线性关系式(10-22)中的唯象系数 L 并不一定是个常数,可以是体系的某些特征参数的函数。例如,在线性关系式(10-66)中,可以看出

$$L = k_3[\mathrm{A}]_0/R \tag{10-67}$$

它取决于化学平衡时组分 A 的浓度$[\mathrm{A}]_0$,这就证明了它与体系对应的平衡态的性质有关,而与参数的变化速率无关,因而也就和所关联的力和流无关。

在推导线性关系式(10-22)时,前已述及,仅仅考虑了只有一种非平衡过程的情况,如只有一种化学反应处于非平衡条件之下。事实上,在化学反应中,体系中同时会发生多种非平衡过程,最常见的是扩散过程。事实表明,在这种情况下,化学过程的速率(流)不仅取决于化学过程本身的推动力,而且还会受到扩散过程的影响;也就是说,不同的非平衡的不可逆过程之间可以存在某种耦合。这时的线性唯象关系就不能用唯象系数的公式(10-22),而是要用式(10-29)~式(10-32)来描述,通过所谓的不可逆过程的定态耦合来实现[3]。下面简单地介绍一下这种定态耦合的内容。

设有一个开放体系,内部有三种组分 M、N 和 O,假定在组分 M 和 N 之间发生一种化学反应 M ══N,而组分 O 是惰性的;进一步假定:所有组分都可以和环境交换,而每种组分的交换过程的推动力则和该组分在体系和环境间的化学位之差成正比。用 X_i/T 表示第 i 种组分在体系和环境间的交换过程的推动力,并假定交换流和交换推动力之间可以满足线性唯象关系,同时内部的化学反应也不远离平衡,因而可以满足线性唯象关系,这样就有

$$\begin{aligned}
\mathrm{d_e}n_\mathrm{M}/\mathrm{d}t &= L_{11}X_\mathrm{M}/T + L_{12}X_\mathrm{N}/T + L_{13}X_\mathrm{O}/T \\
\mathrm{d_e}n_\mathrm{N}/\mathrm{d}t &= L_{21}X_\mathrm{M}/T + L_{22}X_\mathrm{N}/T + L_{23}X_\mathrm{O}/T \\
\mathrm{d_e}n_\mathrm{O}/\mathrm{d}t &= L_{31}X_\mathrm{M}/T + L_{32}X_\mathrm{N}/T + L_{33}X_\mathrm{O}/T \\
r_\mathrm{e} &= L_\mathrm{e}A/T
\end{aligned} \tag{10-68}$$

式中:$\mathrm{d_e}n_i/\mathrm{d}t$——第 i 种组分在体系和环境间交换时的交换流;

r_e——体系内部 M 和 N 之间的化学反应的速率,而$\underline{A}$则为该反应的亲和力。

在写下唯象关系式(10-68)时已假定,所有组分的交换过程和内部的化学过程并未通过唯象系数发生耦合。

当所有过程使体系达到定态时,应有

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}n_\mathrm{M}/\mathrm{d}t &= \mathrm{d_e}n_\mathrm{M}/\mathrm{d}t - r_\mathrm{e} = 0 \\
\mathrm{d}n_\mathrm{N}/\mathrm{d}t &= \mathrm{d_e}n_\mathrm{N}/\mathrm{d}t + r_\mathrm{e} = 0 \\
\mathrm{d}n_\mathrm{O}/\mathrm{d}t &= \mathrm{d_e}n_\mathrm{O}/\mathrm{d}t = 0
\end{aligned} \tag{10-69}$$

将式(10-69)代入式(10-68),可得

$$\begin{aligned}
L_{11}X_\mathrm{M}/T + L_{12}X_\mathrm{N}/T + L_{13}X_\mathrm{O}/T &= r_\mathrm{e} \\
L_{21}X_\mathrm{M}/T + L_{22}X_\mathrm{N}/T + L_{23}X_\mathrm{O}/T &= -r_\mathrm{e} \\
L_{31}X_\mathrm{M}/T + L_{32}X_\mathrm{N}/T + L_{33}X_\mathrm{O}/T &= 0
\end{aligned} \tag{10-70}$$

于是在定态有

$$X_\mathrm{O}/T = (|L|_\mathrm{O}/|D|)r_\mathrm{e}; \qquad X_\mathrm{M}/T = (|L|_\mathrm{M}/|D|)r_\mathrm{e} \tag{10-71}$$

其中,$|L|_\mathrm{O}$,$|L|_\mathrm{M}$ 和$|D|$为相应唯象系数的行列式

$$
|L|_0 = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & 1 \\ L_{21} & L_{22} & -1 \\ L_{31} & L_{32} & 0 \end{vmatrix}
$$

$$
|L|_M = \begin{vmatrix} 1 & L_{12} & L_{13} \\ -1 & L_{22} & L_{23} \\ 0 & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix}
$$

$$
|D| = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix} \tag{10-72}
$$

根据热力学第二定律对唯象系数的限制[式(10-28)],为了保证熵增加是正的,要求由唯象系数 L 组成的行列式 $|D|$ 必须是正的。但是式(10-71)中的分子项($|L|_0$,$|L|_M$)并没有确定的正负号,虽然体系总的熵增加保持正的,但由某一组分的交换过程引起的熵增加可以是正的或负的。例如,当式(10-71)中的分子项是负时,定态时组分 M 在体系和环境交换过程的推动力为负(假定 r_e 为正)。根据式(10-69)的第一式,定态交换的流为正。因此,由组分 M 的交换过程引起的熵增加是负的,这时组分 M 就会逆其浓度减小的方向流动。显然,这种情况是由物质交换过程和化学反应过程于定态下耦合引起的,因为如果没有化学反应过程(即 $r_e=0$),就不会发生这种情况。由于这种耦合并不出现在唯象关系式(10-68)中,故 Prigogine 把这种耦合作用称之为定态耦合[3]。

定态耦合对于生物过程中的物质交换是很重要的,人们常常发现,生物中某些元素的浓度远远高于这些元素在外界环境中的浓度,但生物体还是能不断地从外界环境中吸收这些元素,这就是一种典型的非平衡效应。

三、非线性、非平衡态热力学

在本章第一节中,对处于等温、等压条件下,且只有化学反应及扩散两种动力学过程的体系,偏离定态时的熵和熵增加的值做了较详细的讨论,现在针对只有一个化学反应的情况来讨论相应的问题。

设在上述理想体系中($A \Longrightarrow B$)发生着一系列化学反应步骤,它们组成了一个化学链。先考虑其中某个化学步骤:由中间化合物 X 分解生成产物 B 对体系稳定性的作用。如果这个反应是单分子的,即 $X \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$,根据化学反应推动力和流的定义,对该反应的热力学流和力可分别按式(10-62)和式(10-63)写成

$$
A/T = R\ln(k_1[X]/k_2[B]); \qquad r = k_1[X] - k_2[B] \tag{10-73}
$$

在组分 B 的浓度和温度 T 保持恒定的情况下(开放体系),由偏离定态 X_s 的扰动 δ_X 所引起的力和流的变化为

$$
\delta(A/T) = R\delta X/X_s; \qquad \delta r = k_1\delta X \tag{10-74}
$$

按照 Glansdorf 和 Prigogine 指出的[5]，在非线性范围内，体系的稳定性和熵的完全微分无关，而是和激发的 δX_i 所引起的熵的导数有关。在熵的表示式(10－44)中，$\delta_X \sigma$ 右侧部分可以大于零、也可以小于零。在图 10－6 中指出了，如果在点 X_2 处 $\delta_X \sigma<0$，起始的移动将会引起与稳定态更大的偏离，同时只有在 $\delta_X \sigma>0$ 的情况下，状态才会稳定。他们提出：稳定性的一般条件应为

$$\delta_X \sigma = 1/\rho \sum_i \delta J_X \delta X_i \geqslant 0 \tag{10-75}$$

按式(10－71)及式(10－40)有

$$d/dt(1/2\delta^2 S) = \delta_X \tau = \int dV \delta r \delta(\underline{A}/T) = k_1 R\int dV(\delta X)^2/X_S \geqslant 0 \tag{10-76}$$

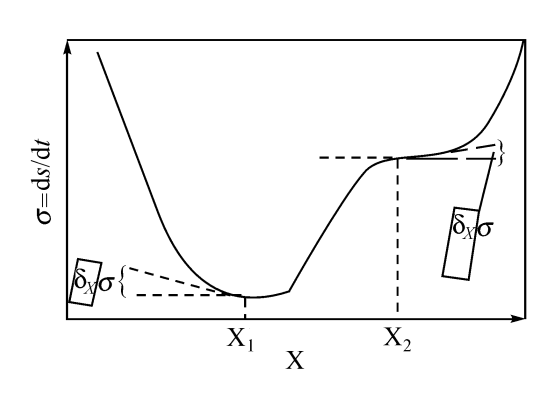


图 10－6　熵的导数和运动坐标的关系（非线性体系的稳定态）

X_1 正常的平衡态；X_2 不稳定的定态

从稳定性的判据式(10－44)可以得出结论：这一反应步骤式(10－76)对体系起着稳定化的作用。

Prigogine[4]已经注意到，在远离平衡的范围内，情况将有所不同。在一般情况下，热力学的途径和式(10－75)所表示的关系同样并不生效。在该范围内，由于位能垒的出现，这个或者那个步骤都有可能中止，这里化学动力学的特性就将起重要的作用。然而，在许多情况下，利用上述条件[式(10－76)]，对化学体系的稳定性作些分析还是允许的。

现在来研究几个有代表性的特例。

【例 10－1】　由反应产物(B)参与生成中间化合物(X)的反应，$B + X \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2X$，产物越多，生成它的速率也越快。因此，这是一个有正反馈作用的自动催化反应，对此作和上例类似的处理，即有

$$r = k_1[B][X] - k_2[X]^2; \qquad A = RT\ln(k_1[B]/k_2[X]^2)$$

$$dr = (k_1[B] - 2k_2[X]_S)dX; \qquad \delta A = -RT(\delta X/X_S)$$

$$\delta_X \tau = -\int dV (R/X_S)(k_1[B] - 2k_2[X]_S)(\delta X)^2 \tag{10-77}$$

在这种情况下，超熵增加式(10－41)$\delta_X \tau$ 并没有确定的正、负号，这要取决于详细的动力学机理和所处的条件。例如，各种速率常数和控制参量 B 的值。原则上，对上述步骤 $\delta_X \tau$ 可以是负的，因为该反应步骤有使体系失稳的倾向。至于体系实际上是否失稳，将取决于体系中其他动力学过程。但由此可以作出结论：自动催化反应这样的反馈机制，或者更一般的，非线性动力学步骤有可能使体系失却稳定性。

【例 10-2】 经由活性中心增多的自催化反应：$A \longrightarrow B$，$A + X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2X$；$X \xrightarrow{k_2} B$，那么，定态的存在和稳定性取决于原料物质 A 的浓度，在封闭体系中，

在$[A] < k_2/k_1$ 时，$[B]=0$；当$[A] > k_2/k_1$ 时，$[B]' = (k_1[A] - k_2)/k_{-1}$ 如果浓度超过了阈值$[A] = k_2/k_1$，那么，定态在封闭体系中就是不稳定的，而在开放体系中则取决于送入的物质 A。当超过浓度[A]不大，但又高于产物的临界值时，浓度就会迅速达到极限值$[B]'$。作为微分方程的理论，方程解改变时的物理量$[A]_{crit}$ 称为分支或分叉。图 10-7 给出了产物恒定浓度[B]和原料浓度[A]的关系，这里的分叉就是$[A] = k_2/k_1$。

【例 10-3】 当有两种中间化合物 X 和 Y 时，现象的多样性更要增加。例如，对 Lotka-Vol'ter 的自催化体系

$$A + X \xrightarrow{k_1} 2X; \qquad X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y; \qquad Y \xrightarrow{k_3} B$$

将得到唯一的非零的稳定解

$$[X]_0 = k_3/k_2; \qquad [Y]_0 = (k_1/k_2)[A]$$

以及周期性解

$$[X]_t = [X]_0 + [X]\exp(\omega t); \qquad [Y]_t = [Y]_0 + [Y]\exp(\omega t)$$

X 和 Y 的浓度将以 $\omega = \sqrt{A}$ 为频率绕稳定解定态振荡，这时，可以观察到受时间限制的新型耗散结构——自振荡。在考虑到物种的周围环境通过界面交换，由于扩散而产生的更加复杂的体系中，还会形成空间的耗散结构，其中就有空间的周期性结构(波)。

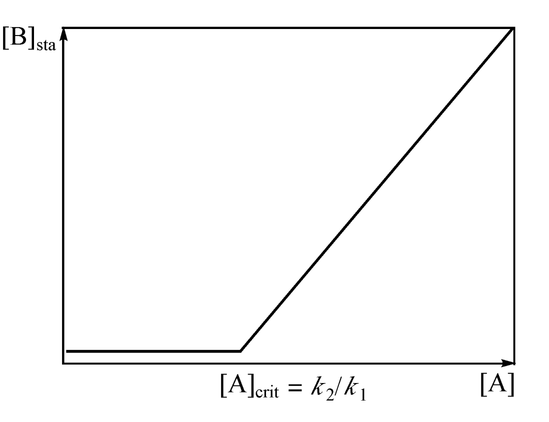


图 10-7 浓度为临界值和超临界值时，恒定浓度[B]和原料物浓度[A]的关系

正如 Prigogine 所指出的那样[4]，如果分叉的两点之间能满足一般的确定的定律，也就是说，在感兴趣的动力学定律的情况下，那么，涨落在分叉的周围地区将发挥重要作用。也就是说，涨落会“启动”动力学上的相转移以及选择方向(微分方程解的分支)并据此接着产生体系。在复杂得多组分体系中的体系和其周围环境之间，物质和能量交换是不断增大的[5]，这将导致分叉的涨落规模也随之增大。因此，很复杂的体系几乎总是处于亚稳态之下。从式(10-77)可知，超熵增加的正、负性取决于体系中各种参量和动力学的值，而控制参量的值则反映体系受外界控制的程度；从而也反映体系偏离平衡的程度。现在从热力学角度来小结一下稳定性与体系偏离平衡态程度之间的关系，以及体系发生不稳定之后的可能行为。

设体系受外界或内部动力学的控制，可以用某个(或一组)控制参量 λ 来表征，

λ的值可以衡量体系的实际状态偏离热力学平衡态的距离。为了能使 λ的含义有一个直观的解,今以发生如下的一组反应

$$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{X} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

为例。假定 A 和 B 的值可由外界来控制,当 A 的值和 B 的值被控制在某个确定值时,体系的状态将由唯一的中间组分 X 的变量来表征,而体系的状态变化则由如下的动力学方程来描述

$$\mathrm{d}X/\mathrm{d}t = (k_1[\mathrm{A}] + k_4[\mathrm{B}]) - (k_2 + k_3)\mathrm{X} \tag{10-78}$$

通过改变时间 t 的标度,如让 $\tau = k_1[\mathrm{A}] + k_4[\mathrm{B}]$,则动力学方程式(10-78)将取如下简化了的形式

$$\mathrm{d}X/\mathrm{d}t = 1 - \lambda X \tag{10-79}$$

这时[式(10-42),$\lambda = (k_2 + k_3)/(k_1[\mathrm{A}] + k_4[\mathrm{B}])$],对于确定的机理和在恒温的条件下,速率常数 k_1、k_2、k_3 和 k_4 都有确定的值。显然,通过调节[A]和[B]的值就可以控制 λ的值。因此,可把 λ称为控制参量。在平衡态,A 和 B 的值并不是任意的。例如,当$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$ 时,[B]的值取$[\mathrm{B}]_0$,必须满足$[\mathrm{B}]_0 = (k_1 k_3/k_2 k_4)[\mathrm{A}]_0$,于是 λ也就有确定的值,即

$$\lambda_0 = (k_2 + k_3)/(k_1[\mathrm{A}]_0 + k_4[\mathrm{B}]_0) = k_2/(k_1[\mathrm{A}]_0)$$

当 λ的值偏离 λ_0 时,体系就将偏离平衡态,而且当 λ偏离 λ_0 的程度越大,体系偏离平衡态的程度也越大,即 λ的值表征了体系偏离平衡态的程度。对于更一般的情况,化学反应动力学方程式(10-79)也可写成如式(10-45),或者更一般地写成如式(9-2)的形式。利用 λ这个控制参量,即可分析体系偏离平衡态的程度。

非平衡态热力学研究的问题并不限于稳定性问题。在开放体系中,体系发展的极限状态可能是非平衡的定态,而非平衡定态的行为不仅取决于热力学条件,同时也取决于动力学条件。因此,还有必要讨论一下动力学因素对非平衡态的影响问题。在非平衡态热力学的整个范围内,已推导出一个普适发展判据[式(10-38)]。在只有化学反应的情况下,假定体系处于恒温和均匀的条件下,普适判据式(10-38)可具体写成

$$\mathrm{d}_X S = \sum_\rho r_\rho \mathrm{d}(\underline{A}_\rho/T) = \mathrm{d}\left[\sum_\rho (\underline{A}_\rho/T) r_\rho\right] - \sum_\rho \underline{A}_\rho/T \mathrm{d} r_\rho \leqslant 0 \tag{10-80}$$

对于定态,从式(10-80)可得

$$\delta(\mathrm{d_i} S/\mathrm{d}t) - \sum_\rho A_\rho/T \delta r_\rho = 0 \tag{10-81}$$

假定体系的状态可以用组分的摩尔分数 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 来表征,则式(10-81)意味着

$$\partial/\partial X_i(\mathrm{d_i} S/\mathrm{d}t) - \sum_\rho (\underline{A}_\rho/T)\partial r_\rho/\partial X_i = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{10-82}$$

这样一来,热力学量和动力学量(反应速率 r_ρ)两者就同时进入了定态条件,只有当体系接近于平衡时才有

$$\sum_{\rho}(\underline{A}_{\rho}/T)\delta r_{\rho} = \sum_{\rho} r_{\rho}\delta(\underline{A}_{\rho}/T) = 1/2\delta(\mathrm{d}_i S/\mathrm{d}T) \qquad (10-83)$$

在这种情况下,定态条件式(10－82)变成

$$\partial/\partial X_i(\mathrm{d}_i S/\mathrm{d}t) = 0 \qquad (10-84)$$

可见,定态条件和速率过程的详细动力学机理并无关系。

现在来具体讨论如下的一个反应链;$\mathrm{A} \overset{1}{\Longrightarrow} \mathrm{X} \overset{2}{\Longrightarrow} \mathrm{B}$,$\mathrm{X} \overset{3}{\longrightarrow} \mathrm{Y}$,假定 X 和 Y 的浓度完全由体系内部动力学所决定,而 A 和 B 的浓度则由外界控制为恒定,于是有

$$[\mathrm{A}]+[\mathrm{B}]=\mathrm{const}; \quad \delta A_{\mathrm{A}}+\delta A_{\mathrm{B}}=0 \qquad (10-85)$$

其定态条件为

$$r_1=r_2; \qquad r_3=0 \qquad (10-86)$$

现在假定中间产物 Y 对反应步骤起催化作用,其大小可用因子 a 来描述。

$$r_1 = (1+aY)([\mathrm{A}]-X)$$
$$r_2 = X-[\mathrm{B}]$$
$$r_3 = X-Y \qquad (10-87)$$

式(10－87)中已假定所有的速率常数均为 1,于是熵增加(以 R 为单位)为

$$\mathrm{d}_i S/\mathrm{d}t=(1+aY)([\mathrm{A}]-X)\ln[\mathrm{A}]/X+(X-[\mathrm{B}])\ln X/[\mathrm{B}]+(X-Y)\ln X/Y \qquad (10-88)$$

当体系处于平衡时,应有

$$[\mathrm{A}]/[\mathrm{B}] = 1 \qquad (10-89)$$

因此,可以用参数

$$\gamma = 1-[\mathrm{B}]/[\mathrm{A}] \qquad (10-90)$$

来定性地衡量体系偏离平衡态的程度,将式(10－87)和式(10－90)代入定态条件式(10－86)可以得到

$$Y_s = X_s = 1/2a\{a[\mathrm{A}]-2+[4+4a[\mathrm{A}](1-\gamma)+a^2[\mathrm{A}]^2]^{1/2}\} \xrightarrow{a\to 0} \frac{1}{2}([\mathrm{A}]+[\mathrm{B}])$$
$$\xrightarrow{a\to\infty} [\mathrm{A}] \qquad (10-91)$$

式中:Y_s,X_s——中间产物 X 和 Y 的定态浓度。

相应的定态熵增加为

$$(\mathrm{d}_i S/\mathrm{d}t)_s = (1+aY_s)([\mathrm{A}]-X_s)\ln[\mathrm{A}]/X_s+(X_s-[\mathrm{B}])\ln X_s/[\mathrm{B}]$$
$$+(X_s-Y_s)\ln X_s/Y_s$$
$$\xrightarrow{a\to 0} \{([\mathrm{A}]-[\mathrm{B}])/2\}\ln[\mathrm{A}]/[\mathrm{B}] = \{-1/2[\mathrm{A}]\}\gamma\ln(1-\gamma)$$
$$\xrightarrow{a\to\infty} ([\mathrm{A}]-[\mathrm{B}])\ln[\mathrm{A}]/[\mathrm{B}] = -[\mathrm{A}]\gamma\ln(1-\gamma) \qquad (10-92)$$

从式(10－92)可以发现,在对熵增加的贡献中,当 Y 不起催化作用时($a\to 0$),$\mathrm{A} \overset{1}{\Longrightarrow} \mathrm{X}$ 和 $\mathrm{X} \overset{2}{\Longrightarrow} \mathrm{B}$,这两个反应步骤都起作用,而当 Y 起强的催化作用时($a\to\infty$),只有

$X \xrightarrow{2} B$这一步骤起作用。另外，根据所有速率系数都为1的假定以及速率常数和标准态化学位之间和关系[式(10－57)]，可知各组分的化学位之差正比于它们浓度的对数之差。由于在非平衡条件下，[A]≠[B]，因而 $\mu_A \neq \mu_B$。假定 $\mu_A > \mu_B$，根据式(10－91)，当 $a \to 0$ 时，$\mu_A > \mu_X = \mu_Y > \mu_B$；当 $a \to \infty$ 时，$\mu_A = \mu_X = \mu_Y > \mu_B$。由此可见，催化剂能起一种沿反应链传递化学位的作用。当反应链很长时，这种效应可以相当明确。例如，考虑如下的一个反应链：

$$A \longrightarrow X_1 \longrightarrow X_2 \longrightarrow \cdots \longrightarrow \cdots \longrightarrow X_n \longrightarrow B$$
$$X_n \downarrow Y$$

如果Y对反应链没有催化作用，则沿反应链各组分的定态化学位逐渐降低，即

$$\mu_A > \mu_{X_1} > \mu_{X_2} > \cdots > \mu_{X_n} > \mu_B \tag{10-93}$$

如果 $n \gg 1$，则有

$$\mu_{X_i} - \mu_{X_{i+1}} \to 0$$
$$\wedge_N = Y = [B] + 0(1/n)([A] - [B]) \tag{10-94}$$

式中：$0(1/n)$——与$(1/n)$同量级的量。

即使体系总的来说远离平衡($\mu_A \gg \mu_B$)，但每一个反应步骤却都是接近平衡的，这样一来，从A转变到B的总速率是很慢的。然而，如果Y对它前面的所有反应步骤能起到催化作用，那么就可以发生如下的情况：

$$\mu_A \approx \mu_{X_i} \approx \mu_{X_2} \approx \cdots \approx \mu_{X_n}$$
$$\mu_{X_n} \gg \mu_{X_B}; \qquad X_n = Y \approx [A] \tag{10-95}$$

从以上可以看出，催化剂的作用不仅可以沿反应链传递化学位，而且还可以维持 X_n 和[B]之间有一个很大的亲和力，即保持反应链中某些反应远离平衡，因而可以使体系更加有效[37]。这个例子还说明，通过较大的耗散(熵增加)，可以维持某些中间组分具有较高的定态浓度，这就是说，对于远离平衡的定态，动力学因素可以补偿热力学上的不可几性而使定态浓度有所提高[3]。这很可能就是某些复杂生物分子的定态浓度可以比平衡浓度高很多的原因之一。显然这也是一种非平衡效应。

第三节　催化过程中的非平衡态热力学

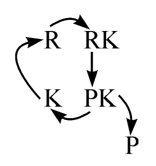
一、催化中的非平衡过程

已经证明，对使用中的催化剂的状态和功能用习惯上的平衡态热力学进行描述时存在严重障碍。很容易看出，产生这个问题的原因，就在于催化过程中还常常包含着各种各样的非平衡过程；产生非平衡现象的根本原因则在于在催化过程中发生的所有过程，除了化学反应本身之外，也都和所催化的反应本身有关。譬如，原来状态被控制的催化剂，在反应过程中，并不像传统上所定义的那样："催化剂不

会打乱反应的热力学行为”,而是反应的积极参与者,也受被催化反应的热力学推动力——de Donder 亲和力($\underline{A}$)所支配。这个解释很容易演示,只要研究一下像

$$\mathrm{R} \xrightleftharpoons{K} \mathrm{P}$$

那样简单反应的催化过程,当反应从左向右驱动时,反应的推动力——亲和力 $\underline{A}=-\Delta G>0$。如果把这一转化的机理用简单的网络:



其中,K 为催化剂的“自由活性位”;RK,PK 分别为“活性位”和反应物(R)以及产物(P)形成的中间复合物。就可以把与转化网络相对应的反应物、催化剂“自由活性位”以及中间复合物的能量关系示于图 10-8。显然,为了使反应能从左向右进行,中间复合物的即时化学位 μ_{RK}、μ_{PK},必须位于反应物和产物的化学位之间,也就是说,在($\mu_R+\mu_K$)和($\mu_P+\mu_K$)之间。这意味着中间复合物的实际化学位依赖于反应物、产物和催化剂。因此,由反应物种(R、P)和催化剂(K)反应形成的中间复合物,必然和所催化的主要过程耦合在一起。这样一来,任何一个催化反应进行中,催化剂不可避免地处于热力学非平衡态(既可以是定态,也可以是别样的)。显然,这一状态将由作用于非平衡体系的“热力学力”所决定。

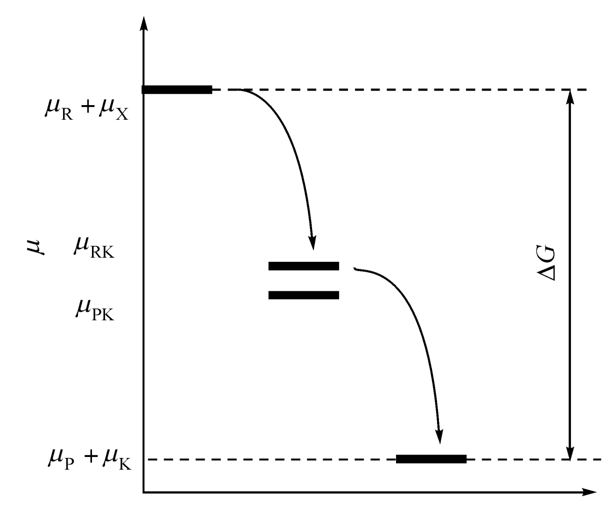


图 10-8 按照网络催化转化的自由能变化

又譬如,在催化过程中产生非平衡的另一个原因还在于不可避免地会同时发生一系列交互传输的过程,包括通过催化剂表面层的热、物质的传输。为了描述催化剂在实际工作中的状态以及传输过程的详情,以往常常使用直接的动力学方法。这种方法需要写出一组独特的动力学微分方程和求解。用“纯”动力学方法描述工作中催化剂的热力学非平衡过程的明显优点是只要费力列出动力学方程和求解和判断动力学体系的稳定性以及描述催化过程中发生的一些独特的动态现象——一系列耗散结构,如不同形式的振荡、极限环、分叉、双稳定、混沌模式等的可能性而已。当然,要列出动力学方程,需要事先对化学转化的特殊网络以及对所有基元(有效)步骤的速率常数的贡献做出说明和了解。所以用这种方法分析做出的概括并不是总有成效的。这个方法对复杂的动力学网络,只能获得一个无法预言的和主要依赖于所选反应和反应网络以及反应可逆性假定所决定的最终结果。这就使这种“纯”动力学方法产生一个明显的缺点:看起来太抽象,缺乏“物理的清晰度”。另外,“纯”动力学方法还无法描述典型的与“热力学有关”的现象,如相平衡的移

动等。

用“纯”动力学分析处理非平衡过程问题的不适应性反映出平衡和非平衡过程本质上的区别：①对平衡过程，体系发展的极限状况由纯粹的热力学因素决定。由于这个缘故，人们习惯于假设热力学和动力学是彼此独立的。例如，通常认为一个化学反应的发展极限可以从纯热力学的分析得知。其实，这仅仅适用于孤立体系，在孤立体系中发展的极限总是平衡态，一旦达到平衡态，体系就不再有宏观的动力学过程，因此体系的极限状态与动力学无关[3]。②与平衡过程相比，非平衡过程的特点就在于体系中存在着非平衡的不可逆过程。因此，热力学与动力学两者必然紧密相关。这是因为边界条件可以阻止体系达到平衡态，体系发展的极限状态可能是非平衡态。催化剂在工作的过程中，体系处于变化状态比处于宏观变化的平衡态更为常见，人们关心的体系的发展极限状态常常不是平衡态而是非平衡的定态。这样的非平衡定态的行为，不仅取决于热力学条件，同时也取决于动力学的条件。

综上所述，催化剂在实际使用过程中处于非平衡的动态条件之下，这属于非平衡（不可逆）态热力学研究范畴[4]。为了解决所述催化剂在工作中出现的一系列问题，曾有人提出在动力学考虑中引入过程的“热力学推动力”这一概念[80]。这就可以和利用平衡态热力学一样，利用非平衡态热力学来概括在非平衡态条件下工作的过程。通过强调发展的主要推动力，即使对过程真实的内部机理还缺乏了解，也能对可能的结论给出更为恰当的概括和解释；否则，仅通过“纯”动力学分析的结果做出的任何概括，就会有多个可能性。

近几年来，已有人用非平衡态热力学来研究催化过程，试图把热力学的概念和方法延伸到非平衡的不可逆过程中去，以便和平衡态热力学一样定量地描述不可逆过程。但是，现时的“非平衡态热力学”本身还存在局限性，只能用来研究那些存在微观可逆的、接近平衡的体系，即存在局部平衡和线性的过程。正如已在前面强调过的，线性非平衡态热力学是非线性理论的基础，对传输过程的研究已显示出有很大的指导意义[5]，而催化过程实际上是离不开像扩散那样的传输过程的，就是对化学过程本身，线性理论同样也能给出不少有益的启示。这是因为虽然一个总的化学反应过程可能是远离化学平衡而不能满足线性关系，但是总的化学反应过程常常可以分解成许多反应步骤，而每个步骤所对应的亲和力可能充分地小，以至于线性关系仍能适用于这些反应步骤。例如，生物体系总的来说，虽然处于远离平衡的条件之下，但实际上许多生物过程却是接近平衡的。

根据上节“线性非平衡态热力学”有关论述，反应速率（热力学流 J_i）r 和热力学推动力（热力学力 X_j），即反应亲和力的即时值 $\underline{A}$[式（10－22）和式（10－62）]成正比。众所周知，当温度位于 300～1000 K 范围内，反应亲和力的允许值受到严格限制。$|A| < RT$（≈2～6 kJ/mol，R 为摩尔气体常量，T 为热力学温度），注意到催化过程（一般地说，即使是同位素交换反应）$|A| > RT$。因此，真实的催化体系总

是远离平衡的，这就从理论上论证了催化是一个非平衡过程，而且工作中的催化剂无论何时何地都将在非线性非平衡的条件下工作。这就使研究影响非平衡态催化的各种现象变得相当复杂。

现在还不可能直接利用非平衡态热力学(包括线性非平衡态热力学)来研究催化问题。目前这一领域内的研究，如前所述，主要致力于发现一些线性非平衡的催化过程并用初步建立的理论处理发现的现象。除此之外，还把注意力集中在观察与非线性、非平衡态热力学有关的现象上，其中最为人们关注的有称为短时的(或者空间瞬时的)耗散结构，因为后者不仅和存在的非定态密切相关，而且这些特殊行为也比较容易识别，在最近 20 年内，对许多多相催化过程所作原位(*in situ*)研究，已为一些工作中的催化剂提供了不少“非线性非平衡”行为的信息。例如，催化反应速率的等温振荡以及在催化剂表面上以介态甚至原子态规模传播的化学波等[7~11]。这些现象可能都来源于处于定态工作的催化剂的不稳定性，另外也已观察到多相催化过程的速率于空间瞬时图像中出现的热振荡现象，后者最早是在均相 B-E 反应中于 1956 年观察到的[12]。所有这些都可以一般地归结为催化过程中“强”的非线性现象。

应该指出的是，直至今天，还很少对在定态下操作的催化剂做过有关“非线性(在上述意义上)非平衡”现象的研究。但是这一现象肯定也是存在的。已经观察到的催化剂在定态条件下，表面自发发生的再构作用以及在反应介质作用下发生的相平衡转移等就是这方面明显的例子，这些也许就是对平衡态热力学中述及的诸如对 G.K.Boreskov 规则发生争论的真实性所在[41]。这对研究使用中的催化剂的状态变化至关重要，对催化剂的实际应用应该也是最优先的。因此，对在使用中处于定态下的催化剂的研究，对本质上取决于热力学非平衡态的一些结果，以及和非平衡态有关而又具有普适性的一些重要现象，研究工作者也都给予了特别注意。一个这方面最新的具体例子，涉及定态条件下催化剂非平衡再构作用将在本章第三节中给出。

二、动力学-热力学接合分析

上面已经谈及，体系处于非平衡时的行为不仅取决于热力学，同时也和动力学条件有关。为了正确描述在非平衡态条件下工作的催化剂的状态和克服“纯动力学”分析方法的缺点，de Donder[80]认为，这可以在动力学考虑中引入过程的“推动力”，也就是“热力学力”这一概念解决。但要注意的是，这里所指的“推动力”并非传统热力学意义上反应平衡时反应物和产物之间的 Gibbs 自由能之差($-\Delta G$)，而是在反应条件下(一定的温度和压力)反应实际进行时(准平衡)反应物和产物之间的自由能之差(反应亲和力$\underline{A}$)。

对化学动力学，来自热力学的任何指导都是有意义的，特别是作为限制但又有普适意义的判据。最早有助于动力学的一个热力学判据是来自联系反应亲和力

$\underline{A}=-\Delta G$ 及其速率 r 的 de Donder 不等式：

$$\underline{A}r \geqslant 0 \tag{10-96}$$

据此提出，如果两个反应（1 和 2）存在下述不等式：$\underline{A}_1 r_1 < 0$；$\underline{A}_2 r_2 > 0$，只要 $\underline{A}_1 r_1 + \underline{A}_2 r_2 > 0$，就能耦合进行，而且被耦合的反应 1 可以在其亲和力所支配的相反方向上进行[36]。现在可以指出，这样的热力学上的耦合作用并不可能。耦合机理属于动力学的概念，这只有对反应的耦合作用已经了解时才能成立。下面举出两个例子来说明这种情况：第一个例子涉及链反应；第二个例子则和催化过程有关。

在第一个例子中考虑的是两个气相反应

$$H_2 = 2H \tag{a}$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \tag{b}$$

在标准状态下，反应于 1000 K 发生，对第一个反应的标准亲和力 $\underline{A}_a = -331$ kJ/mol，而第二个的 $\underline{A}_b = 385$ kJ/mol，对总反应

$$3H_2 + O_2 = 2H_2O + 2H \tag{c}$$

的标准亲和力为 385－331＝54(kJ/mol)。根据以上说法，就应该出现反应(a)和反应(b)的耦合，因为对反应(a)来说，确实 $A_a r_a < 0$。但事实并非如此，反应(c)根本不能发生，反应(c)是按 Semenov，经下列三个基元步骤循分支链反应机理展开的[64]。

$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H \tag{d}$$

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \tag{e}$$

$$O + H_2 \longrightarrow OH + H \tag{f}$$

将其中反应(d)加倍，即使其化学计量数 υ 等于 2 之后，再将三个基元步骤相加，就可重新得到总反应(c)。这样，利用总的 de Donder 不等式，反应(a)对于机理就毫无意义。确实，反应(c)完全不能发生，从这个意义上讲，就不存在热力学上的耦合作用。氢原子的突增并非由于反应(a)，而是由于分支链反应(d)～反应(f)的结果。因此，热力学上的耦合概念在动力学上是无从表达的。

由 Dowden 选用的作为热力学上耦合作用的催化反应的例子，情况也完全与此类似[65]。根据 Dowden 的意见，氧化脱氢是一个以各种固体氧化物为催化剂已被广泛研究过的工业过程，已做过仔细研究的丁烯 RCH_2CH_3（或 C_4H_8）氧化脱氢至丁二烯 $RCH=CH_2$（或 C_4H_6）

$$RCH_2CH_3 \longrightarrow RCH=CH_2 + H_2 \quad (\underline{A}_1 r_1 < 0) \tag{1}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \quad (A_2 r_2 > 0) \tag{2}$$

$$RCH_2CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RCH=CH_2 + H_2O \quad (\underline{A}_1 r_1 + \underline{A}_2 r_2 > 0) \tag{3}$$

但是，把前一个反应指认为与第二个反应耦合的宏观描述，并不能用分子描述予以

证实。根据后者反应物首先是和催化剂，如 MoO_3 的晶格氧反应，然后催化剂再被反应混合物中提供的氧重新氧化[66]

$$C_4H_8 + \square + O^{2-} \Longrightarrow C_4H_7^- + OH^- \tag{4}$$

$$Mo^{6+} + C_4H_7^- \longrightarrow [Mo = C_4H_7]^{5-} \tag{5}$$

$$[Mo = C_4H_7]^{5+} + O^{2-} \longrightarrow Mo^{4+} + \square + OH^- + C_4H_6 \tag{6}$$

$$2OH^- \Longrightarrow O^{2-} + \square + H_2O \tag{7}$$

$$O_2 + 2\square + 2Mo^{4+} \longrightarrow 2O^{2-} + 2Mo^{6+} \tag{8}$$

式中：□——催化剂表面上的氧空位；

$[Mo=C_4H_7]^{5+}$——由 Mo^{6+} 和烯烃组成的烯丙基 π-配合物。

这里重要的是，再次指出被耦合的反应(1)并未发生。可以确切地说，氢事实上并未从氧化脱氢中放出，结果是耦合反应也没有发生。因此，反应作为一个热力学耦合过程的例子毫无证据。从热力学观点看，这种情况倒像一个不利于平衡的，在产物形成之前就要防止被反应物之一的前体抑制的经典例子(这里却不恰当地称为被耦合的反应)，显然，按照 Le Chatelie braum 原理，这仅仅是移动平衡的一个途径[14]。

现在来研究一下由多个步骤组成的链反应或催化反应中任何基元步骤(i)的行为

$$R + K \Longrightarrow X_1 \cdots X_{i-1} \underset{r_{-i}}{\overset{r_{+i}}{\rightleftharpoons}} X_i \cdots X_{n-1} \Longrightarrow X_n \Longrightarrow P + K$$

根据非平衡过程热力学，基元步骤(i)中的熵增量和组分的克分子数变化有关：

$$ds = -1/T\sum_i \mu_i dn_i = -1/T\sum_i \upsilon_i \mu_i d\varepsilon > 0 \tag{10-97}$$

式中：μ_i——组分 i 的化学位；

dn_i——物质的量的变化；

υ_i——反应的化学计量数；

$\varepsilon(=n_i/\upsilon_i)$——反应的进度，等于该物质的当量转化数；

$\varepsilon=1$ 时相当于当量转化数为 1。

物理量：

$$\underline{A} = -\sum \upsilon_i \mu_i \tag{10-98}$$

是由 de Donder 引入的，称之为反应亲和力(affinity)[80]。可以用来度量体系的实际和化学平衡态之间的距离。很容易确认，反应亲和力等于符号相反的 Gibbs 能对反应进度的比，即

$$A = -dG/d\varepsilon \tag{10-99}$$

可认为是热力学力 X_i，而相应的反应速率 r 就可看作流 J_i。

这样一来，化学体系中基元步骤 i 的熵增量就可以通过反应亲和力 A_i 和反应速率 r_i 来表示

$$\sigma = ds/dt = (A_i / T) r_i \qquad (10-100)$$

考虑到非平衡性式(10－4),可得

$$A_i r_i > 0 \qquad (10-101)$$

由此,亲和力,A_i 和速率 r_i 应该有相同的符号即

$$A_i > 0; \qquad r_i > 0$$

或者

$$A_i < 0; \qquad r_i < 0 \qquad (10-102)$$

也就是说,对正向反应($r_i > 0$),亲和力必须是正($A_i > 0$);相反,对反向反应,$r_i < 0$,亲和力也是负的。在上述多步骤过程中,反应自发进行的条件是非平衡性的总和,即

$$\sum A_i r_i > 0 \qquad (10-103)$$

这里,对每一步,关系式(10－102)都是正确的,也就是说,每一步都由其亲和力所控制。

亲和力和体系的平衡常数 K[式(10－57)]之间的关系,在任何组成的情况下,可由关系式:

$$A = RT\ln(K\Pi a_i / [a_i]^{\upsilon_i}) \qquad (10-104)$$

给出。其中,a_i 为给定组分的活度;[a_i]为活度测定的单位,在理想气体时,相当于 C_i 和[C_i]。

同样,还可以得到正向和反向反应速率和亲和力之间的关系。考虑到关系式 $K = k_i / k_{-i}$(其中 k_i 为正向反应的速率常数;k_{-i} 为反向反应的速率常数),即可得到新的 de Donder 方程式

$$r_i / r_{-i} = \exp(A_i / RT) \qquad (10-105)$$

式中:r_i,r_{-i}——正向和反向反应的速率。

由每个基元步骤乘以化学计量数 υ_i,然后加和即可获得反应的计量方程,由于后者表示反应是在固定的净总速率 r 下,通过有效的链或催化途径发生的,在定态下,对每一步有

$$\upsilon_i r = r_i - r_{-i} > 0 \qquad (10-106)$$

不等式(10－106)对平衡和准平衡步骤都是正确的,只要 r_i 和 r_{-i} 远远大于 r[39]。这样,除去$A_i \approx 0$ 外,$A_i > 0$。因此,在一个链或者催化反应中,所有步骤的亲和力在定态下都是正的,而它们用适当的化学计量数(υ_i)正确权重后的加和将等于总的亲和力A:

$$\sum \upsilon_i A_i = A \qquad (10-107)$$

如果在这样的体系中有一个速率控制步骤(r_d),那么,问题就更加简单。因为有了这样的步骤,反应中所有其他步骤,根据上述定义(r_{+i} 和 $r_{-i} \gg r$)都处于平衡状态或者准平衡状态。这样一来,除了速率控制步骤之外,所有其他 i 步的值

$A_i=0$。即反应链中所有步骤(几乎所有)的反应亲和力A_i都将耗散在控制步骤之中。这样,$A_d = A/\upsilon_d$。υ_d已被Horiuti定义为化学计量数,表示完成一个催化循环时,该基元步骤应参与的次数[40]。式(10-105)即可写成

$$r_{+i}/r_{-i} = \exp(A/\upsilon RT) \tag{10-108}$$

这就可以得出结论:热力学上的耦合作用在定态下的反应链中不可能发生,然而由联结反应热力学推动力A和其动力学的不可逆性,即正向和反向的速率比r_i/r_{-i}的新的de Donder关系式(10-105)却能获得有用的信息。

下面将以由两个活性中间化合物X_1和X_2以及两个分子物种M_1和M_2所组成的链或催化过程的正常可逆过程为例,从理论上分析上述情况。

$$X_1 + M_1 \longrightarrow M_2 + X_2 \tag{a}$$

假定步骤(a)的标准亲和力是负的。由于十分不恰当的平衡关系,反应启动之后,几乎会立即停止。怎样才能使步骤的亲和力变成正的,使步骤以净速率自左向右进行?可以设想两个互相无关的解决途径:使X_1的定态浓度大大超过它的平衡值;或者,使X_2的定态浓度充分降至其平衡值之下。在这两种情况下,可以通过设想的步骤之间的动力学耦合作用来完成。

为了简单起见,假定$[M_1]=[M_2]$。首先假定反应物活性中间化合物的定态浓度为$[X_1]_{ss}$在平衡时为$[X_1]_{ss}=[X_1]_e$,如果步骤的标准自由能A^0是负的,而它的亲和力A可以依然是正的,如果$[X_2]_{ss} \ll [X_2]_e$的话。确实

$$A/RT = \ln([X_2]_e/[X_2]_{ss}) \tag{b}$$

这可以很容易地从众所周知的关系式

$$A = A^0 + RT\ln([X_1]_{ss}/[X_2]_{ss}) \tag{c}$$

和

$$A^0 = RT\ln([X_2]_e/[X_1]_e) \tag{d}$$

验证。因为根据假定$[X_1]_{ss}=[X_1]_e$即可获得步骤(b)。另外,如果现在$[X_1]_{ss} \gg [X_1]_e$,也能再次得到步骤(b)。假定$[X_2]_e$表示平衡$[X_1]_e=[X_1]_{ss}$时X_2必需的浓度。这一虚构的平衡浓度和已被称为X_1的逸度[67]或者X_1的虚压[68]相当。

相当于$[X_1]_{ss}=[X_1]_e$的步骤(b)的第一种情况,即$[X_2]_{ss} \ll [X_2]_e$。可以用Bodenstein-Linde由Br原子和Br_2分子处于平衡态而展开的H_2和Br_2分子之间的热链反应来说明[69],对反应

$$\frac{1}{2}Br_2 \xrightarrow{K} Br$$

$$Br + H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HBr + H$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_2} HBr + Br \tag{1}$$

问题是怎样把热力学上不利的步骤(1)(吸热和几乎等熵的)朝正方向,即以正的亲和力A_i推进?这个回答可由de Donder关系式(10-105)做出。确实,对基元步骤

(1)：$r_{+1} = k_{+1}[Br]_e[H_2]$；$r_{-1} = k_{-1}[H]_{ss}[HBr]$，为了简单起见，可写为：$[H_2] = [Br_2] = [HBr]$，这样，

$$\exp(\underline{A}_1/RT) = k_{+1}/k_{-1}([Br]_2/[H]_{ss}) = K_1[Br]_e/[H]_{ss} \tag{2}$$

式中：$K_1 (= k_{+1}/k_{-1})$——步骤(1)的平衡常数。

另外，在动力学的定态条件下，$r_{+1} - r_{-1} = k_{+1}[Br]_e - k_{-1}[H]_{ss} = r_2 = k_2[H]_{ss}$，这样，

$$[H]_{ss} = k_{+1}[Br]_e/(k_2 + k_{-1}) = K_1[Br]_e/[1+(k_2/k_{-1})] \tag{3}$$

由步骤(2)和步骤(3)，可得

$$\exp(\underline{A}_1/RT) = 1 + k_2/k_{-1} \tag{4}$$

根据 Bodenstein 和 Linde 的原始数据，知道在 500 ～600 K 之间，$k_2/k_{-1} \approx 10$，相应于步骤(1)的正亲和力的动力学耦合作用的本质如步骤(4)所示。这可以看作对 Tamaru 提出的数据的一个补充[70]。注意到

$$K_1[Br]_e = K_1 K[Br_2]^{1/2} = K'[Br_2]^{1/2} \tag{5}$$

这里 K'是反应$\frac{1}{2}Br_2 + H_2 \longrightarrow HBr + H$ 的平衡常数，可以看到，将步骤(5)代入步骤(2)，这样，

$$\exp(\underline{A}_1/RT) = [H]_e/[H]_{ss} \tag{6}$$

式中：$[H]_e$——和 Br_2、H_2 以及 HBr 处于平衡态的氢原子浓度，如步骤(6)所示。

最后把步骤(4)和步骤(6)结合起来，可得

$$[H]_e/[H]_{ss} = 1+(k_{+1}/k_{-1}) = \exp(\underline{A}_1/RT) = r_{+1}/r_{-1} \tag{7}$$

这对上述步骤(b)的解释是：指出了$[H]_{ss}$是怎样被泵至平衡值$[H]_e$以下的，这是因为 H 被容易的步骤 $H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br(k_2)$清除时，要比通过和 HBr 在反应 $H + HBr \longrightarrow H_2 + Br(k_{-1})$中返回至 Br 原子要快 10 倍之多，因此，不等式 $k_2 > k_{-1}$表示出了动力学上的耦合作用有利于热力学上对链传播不利的步骤。

可以用来解释步骤(b)的另一个例子，则可举氨在洁净钨[71]或钼[72]箔上于低压，高温下分解的反应为例。这是对步骤(b)于$[X_1]ss \gg [X_1]e$时的说明。在反应中，吸附氮的定态浓度，即$[N^*]_{ss}$以及和分子氮 N_2 处于平衡的值$[N^*]_e$都已用 Auger 能谱作过测定。发现$[N^*]_{ss} \gg [N^*]_e$，同时，N^*显然又是最富的反应中间化合物。因此，有可能应用步骤(b)来处理所得结果。

这个反应的机理应为

$$2NH_3 + 2M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2M—N + 3H_2 \tag{1'}$$

$$2M—N \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2M + N_2 \tag{2'}$$

式中：M——表面上的金属原子。

在定态下，对反应第二步的正方向和反方向的速率可以写成

$$r_{+2} = k_{+2}\, a_{[M-N]ss} \tag{3'}$$

$$r_{-2} = k_{-2} a_{[M]ss}[N_2]_{ss} \tag{4'}$$

式中：$a_{[i]ss}$——表面化合物在定态下的热力学活度。

如果步骤(3)′和步骤(4)′中的速率 r_{+2} 和 r_{-2} 相等(有效平衡)，那么，为了达到这一平衡所需的氮的虚压将为

$$[N_2]_e = (k_{+2}/k_{-2})(a_{[M-N]_{ss}}/a_{[M]_{ss}}) \tag{5'}$$

由此

$$r_{+2}/r_{-2} = \{k_{+2}\, a_{[M-N]_{ss}}/k_{-2}\, a_{[M]_{ss}}[N_2]_{ss}\} = [N_2]_e/[N_2]_{ss} \tag{6'}$$

应用步骤(6)′，同时考虑反应第二步(脱附)是控制步骤，即步骤的亲和力等于反应的亲和力：

$A_{[i]} = A$，对脱附可得

$$r_{+2}/r_{-2} = [N_2]_e/[N_2]_{ss} = \exp(\underline{A}/RT) = K[NH_3]_e^2/[N]_{ss}[H_2]_{ss}^3 \tag{7'}$$

在定态下，速率比 $r_{+2}/r_{-2} = 6400$，即反应的不可逆性很大。这时，表面上氮原子浓度的稳定值远远大于与$[N_2]_g$ 成平衡时应有的浓度。氮原子的脱附虽然是吸热的，但确实是不可逆的。除此之外，催化剂也并未因吸附氮而被毒化，和在平衡体系中的情况一样。可见，这里动力学上的共轭作用也实现了。这是由于和氮的相互作用，在达到热力学上最终不利的步骤之前，表面上的氮达到了超平衡浓度的缘故；而氮的浓度也并未在反应速率方程中出现。

最后来研究一下在铂上进行的甲基环己烷远离平衡时的气相脱氢反应[73]：$M \longrightarrow T + 3H_2$，动力学研究指出，和前面谈过的氮于高温下分解完全一样，速率方程可以假定由两个不可逆步骤组成：一个是开始时的原料吸附过程；另一个则类似于上述氮分子脱附的步骤：$T^* \longrightarrow T + *$ 这里也出现了 $[T^*]_{ss} \gg [T^*]_e$，尽管这个不等式尚未测定，但从下列实验事实就可获得证明：甲苯并未在速率方程中出现，尽管它是最富的反应中间化合物，所以 $r_+ \gg r_-$。另外，在原料中加入苯，证明它对速率的抑制作用是微不足道的，这一情况也可以通过$[T^*]_{ss} \gg [T^*]_e$ 来理解，因为$[B^*]_e \approx [T^*]_e$ 是可以期望的。这样一来，苯对速率的影响就可以略而不计了。因此，速率只取决于$[T^*]_{ss}$。

通过以上几个例子就可以看到，无论在催化反应中，还是在链反应中，动力学上的耦合作用可以改变热力学上不利步骤的平衡。

应用式(10-105)和式(10-108)最有代表性的例子是氨合成中的催化反应链，Temkin 不仅在这里引入过平均化学计量数 υ_{av} 的概念[67]

$$\upsilon_{av} = \sum \upsilon_i A_i / \sum A_i = A_i / \sum_i A_i \tag{10-109}$$

而且还利用式(10-105)得到了 de Donder 的一般表示式

$$r_{+1}/r_{-1} = \exp(A/\upsilon_{av} RT) \tag{10-110}$$

邻近平衡时

$$(\underline{A}/\upsilon_{av} RT) \ll 1$$

和

$$r = r_{+1}(\underline{A}/\upsilon_{av}RT) \quad (10-111)$$

当$\underline{A}/\upsilon_{av}RT \longrightarrow 0$时,速率 r_{+1} 力求变成平衡时的速率 r_e。合成氨反应接近平衡时的速率和亲和力之间的关系已被确认为线性的[74],反应的化学计量数量 $\upsilon_{av} = \upsilon_{正向} = 2$。

在文献[73]中,无论对环已烷脱氢 $C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$ 还是苯加氢反应,也已被证明哪一个方向的速率和亲和力之间都存在线性关系。Boudart 研究了这一体系与线性系统的微小偏离后指出 $\upsilon_v = 3$。与此相当的反应机理为

$$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_{10} + H_2; \qquad 3C_6H_{10} \rightleftharpoons C_6H_6 + 2C_6H_{12}$$

远离平衡时,式(10-110)在一般情况下并不能满足。

根据以上分析,最后可以得出如下结论:可使催化或链反应中止的,标准亲和力为负的步骤,不可能通过热力学上的耦合作用有益于反应,而动力学上的耦合,由于能大大改变定态下活性中间复合物的浓度,使之既可超过或者降低于平衡值,从而使被破坏步骤的平衡,能按照 Le Chatelier Baum 原理转化为有利于反应的方向。这就希望在这样的步骤中,相应的稳定产物,例如 $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$ 中的 HBr 在速率表示式中,将以抑制剂的角色出现。这也已通过实验,特别当接近平衡时,在热力学上不利步骤中的产物是抑制剂的催化反应中发现。例如,SO_2 氧化中的 SO_3,氨合成时的 NH_3 以及 CO 在氧化物上氧化时的 CO_2 等。

相反,当一个来自热力学上不利步骤的稳定产物没有作为反应抑制剂角色出现时,这意味着可能有两种不同的情况:第一种情况是表面上导致生成该产物的活性中间化合物没有很显著的浓度;第二种情况是最富的反应中间化合物,通过动力学耦合作用形成的定态浓度较之相应的平衡浓度竟如此之高,以致使相应步骤主要成了不可逆的。这两种情况,可以通过氨在钨[71]和钼[72]上分解成氢和氮分别得到解释。第一种情况适合于氢,后者没有在速率方程中出现,因为在定态下氢的表面浓度可以忽略不计;第二种情况适用于氮,后者也没有在速率表示式中出现,但在定态下有极高的浓度。

以上这些规则看来具有概括性和实用性,有助于广泛理解链和催化反应的动力学。它们就是建立在一般的 de Donder 关系方程式基础之上的,后者为热力学和动力学建立起了桥梁,尽管这一关系式无需求助于过渡态理论[76]就可获得,但通过 Henry Erying 的反应速率过渡态理论的热力学公式[77,78],也可以简单地推导出来[79]。

三、用 de Donder 关系分析催化反应和催化剂的非平衡态

1. 动力学-热力学接合分析的数学表达:热力学冲击$\underline{n}_i$

如上所述,动力学-热力学接合分析可以很好表达非平衡过程中体系与平衡态

的偏离程度。对工作中的多相催化剂和催化过程、实际状态和平衡的偏离、总包反应的动力学也都可以通过这一途径得到解决和合理的描述。这只要把习惯上的动力学方程中各反应物的浓度，用它的"化学位"取代，或者直接引入反应亲和力获得[63]。

习惯上，一个由两组反应物 i 和 j 之间的基元化学反应(它不可避免地符合精细平衡原理，而且是可逆的)，其速率 r_{ij} 可表示成

$$r_{ij} = k_{ij} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{\upsilon_{i\alpha}} - k_{ji} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{\upsilon_{j\alpha}} \tag{10-112}$$

这里的参数是：i 组反应物转化成 j 组产物时的速率常数 $k_{ij} = (K_B T/h) \times \exp(-\Delta G_{ij}^{\ominus\neq}/RT)$；所含物质 α 的浓度 c_α ($\alpha = 1\cdots$)；化学计算当量系数 $\upsilon_{i\alpha}$；$\Delta G_{ij}^{\ominus\neq} = G_{ij}^{\ominus\neq} - G_i^{\ominus}$ 是反应的标准 Gibbs 活化能；$G_{ij}^{\ominus\neq}$ 和 $G_i^{\ominus}$ 则分别为过渡态和 i 组反应物的标准 Gibbs 生成能。注意到 $\Delta G_{ij}^{\ominus\neq} \neq 0$ 时，$G_i^{\ominus} \equiv \mu_i^{\ominus}$ 和 $k_{ij} \neq k_{ji}$。

因为体系接近于理想的，可以用 $\mu_\alpha = \mu_\alpha^{\ominus} + RT\ln c_\alpha$，这就可以把方程(10-112)写成

$$r_{ij} = \in_{ij}[\exp(\mu_i/RT) - \exp(\mu_j/RT)] = \in_{ij}(\underline{n}_i - \underline{n}_j) \tag{10-113}$$

其中

$$\underline{n}_i = \exp(\mu_i/RT) \equiv \exp(\sum_{\alpha} \upsilon_{i\alpha}\mu_\alpha/RT)$$
$$\equiv \prod_{\alpha} \exp(\upsilon_{i\alpha}\mu_\alpha/RT) \equiv \prod_{\alpha} \underline{n}^{\upsilon_{i\alpha}} \tag{10-114}$$

和

$$\in_{ij} = k_{ij}\exp(-\mu_i^{\ominus}/RT) = (k_B T/h)\exp(-\Delta G_{ij}^{\ominus\neq}/RT) \tag{10-115}$$

式中：μ_i，$\mu_i^{\ominus}$——i 组反应物化学位的实际和标准值。

$$\mu_i = \sum_{\alpha} \upsilon_{i\alpha}\mu_\alpha \tag{10-116}$$

反应的亲和力为

$$A_{ij} = \mu_i - \mu_j \tag{10-117}$$

因此，以"热力学"(或者规范的[30])形式表示时，基元可逆反应的总速率可表示为

$$r_{ij} = \in_{ij}(\underline{n}_i - \underline{n}_j) \tag{10-118}$$

式(10-118)中的主要参数：$\underline{n}_{ij} \equiv \exp(\mu_{ij}/RT)$是热力学中众所周知的 i 和 j 组反应物的"绝对活度"[38]。对这里讨论的问题来说，似乎把它称之为某组反应物的"热力学冲击"[39]更为合适。还可以注意到，如果反应在超出非平衡态热力学的"线性"范围内进行，那么，它的速率就将和"热力学冲击"的差成正比，而不是和反应的简单亲和力成比例。当接近于考虑中的转化的热力学平衡时，那么"冲击"$\underline{n}_i$ 和 $\underline{n}_j$ 的相互关系显然就变成和亲和力 A_{ij} 成比例。

式(10-118)中另一个参数 $\in_{ij}$ 被称为折合速率常数，或者叫做位能垒的"渗透

性”。注意到这和 k_{ij} 不同，$\in_{ij}$ 与反应物本身的热力学参数无关，而仅和 i 组和 j 组反应物之间过渡态的标准参数有关。结果是 $\in_{ij}=\in_{ji}$ 。

因此，根据上述热力学形式上的近似方法，基元化学过程的总速率 r_{ij} 可以通过反应物组(化学转化中所含各组反应物)的实际化学位 $\mu_i=\sum_{\alpha}\upsilon_{i\alpha}\mu_{\alpha}$，而不是用它们的浓度表示出来。所述近似方法对化学反应体系提供的动力学——热力学结合分析是非常有用的。同时，用图来表示(图 10－9)还可以变得更加清晰。

上述建议的近似方法，不仅对“热力学理想体系”真实，而且其一般框架也已被命名为 Marcllin-de Donder 动力学，或者称之为具有精细平衡概念的质量作用型动力学。在完成这一近似方法的过程中，应该提到早期 de Donder 的反应亲和力(1922～1929 年)[80]、Prigogine 将线性非平衡态热力学的公式化(1947 年)[3] 以及 Horiuti[40] 和 Boreskov[41] 把 Horiuti-Boreskov 规则的公式化(1945～1964 年)的工作，以及以后对反应速率和反应亲和力之间关系进行的讨论[42]。另外，还有对(线性)化学反应体系的公理处理[43]，通过 Lyapunov 函数对复合反应体系进行的分析[44]，动力学方程规范形式的讨论[30]、反应物质的热化学[45,46] 以及对定态催化过程试图找出普适方程[47] 等。

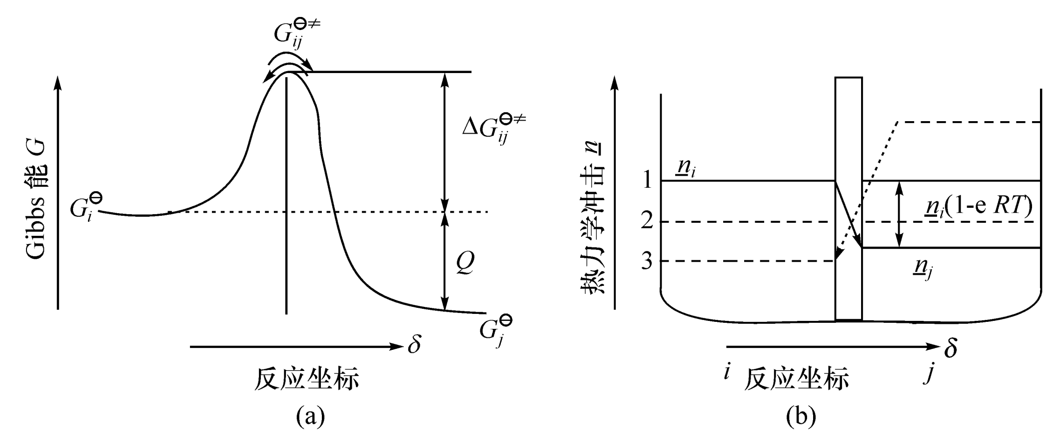


图 10－9　基元反应用传统坐标以活化能垒和活化能 E^0 表示的图(a)；用反应物的“热力学冲击”坐标 $\underline{n}_i$ 表示的图(b)

在这种情况下，反应看起来像在两个用渗透压与 $\in_{ij}$ 成正比的膜隔开的池间进行。这里给出了从左到右的反应线以及相反方向的线(分别以 1 和 2 表示)，线 3 表示体系处于热力学平衡之中[39]

上述动力学-热力学接合分析方法的重要优点在于能把诸如反应物或中间化合物的“真实”化学结构和例如过渡态“虚拟”结构的“热力学位”，通过使用的参数加以分开。确实，反应物和中间化合物的所有热力学参数看来都可包括在参数 $\underline{n}_{ij}$ 之中。对理想的体系，参数 $\in_{ij}$ 只取决于相应过渡态的热力学参数的标准值，不同于通常的速度常数。对非理想体系，例如，对具有强大侧向相互作用力的催化剂反应中心，可以希望 $\in_{ij}$ 和表面覆盖度和(或)，表面层的组成之间有一定的关系。但是，即使是这样的情况，式(10－118)看来也能保持真实。

2. 由 de Donder 关系辨认动力学参数,反应步骤的敏感度和控制度

在本书第二章第二节中,已经系统地介绍了根据过渡态理论推导出的反应网络以确定动力学模型的参数。所得结果表明,总包反应的净速率可按照依赖于过渡态性质的动力学参数来表述。这里要指出的是,从 de Donder 关系也能为确定由反应网络计算总包反应速率所需的动力学参数提供一个简便的方法。此外,de Donder 关系还是分析动力学参数是否适合反应动力学数据敏感度的有效起点。正如 Boudart 强调的那样,de Donder 关系对评估反应网络是否包含控制步骤还是一种严格的方法[60,80,84]。

根据式(10-105),基元步骤 i 的净速率 r_i 也可用正向速率 r_{+i} 和亲和力 A 来表示

$$r_i = r_{+i}[1-\exp(-A_i/RT)] \qquad (10-119)$$

这里,亲和力和相对于反应进度的 Gibbs 自由能变化相等(也就是在反应温度以及与每种反应物、产物和反应中间化合物的分压下,基元步骤的反应物和产物的 Gibbs 自由能之差相等)。一般地说,亲和力 A_i 可用步骤 i 中 j 反应物和产物的标准状态 Gibbs 自由能 $G_j^{\ominus}$ 和活度 a_j 来表示

$$A_i = -\sum_j \upsilon_{ij} G_j = -\sum_j \upsilon_{ij}[G_j^{\ominus} + RT\ln(a_j)] \qquad (10-120)$$

式中:υ_{ij}——步骤 i 的 j 反应物和产物的化学计量系数。

这种表示式也可以用步骤的平衡常数来表示[式(10-99)]

$$\exp(-A_i/RT) = \prod_j a_j^{\upsilon_{ij}}/K_{i,\mathrm{eq}} \qquad (10-121)$$

因为平衡常数是由标准状态的 Gibbs 自由能的变化决定的

$$K_{i,\mathrm{eq}} = \exp(-\sum_j \upsilon_{ij} G_j^{\ominus}/RT) \qquad (10-122)$$

通常,可以定义一个无向量变数 Z_i,等于 $-A_i/RT$ 的指数

$$Z_i = \exp(-A_i/RT) = \prod_j a_j^{\upsilon_{ij}}/K_{i,\mathrm{eq}} \qquad (10-123)$$

当步骤 i 变成不可逆时,值 Z_i 就等于零。当步骤 i 变成准平衡时,它就接近于 1。所以,Z_i 值就可以用来作为步骤 i 不可逆性的判据。Z_i 的值保持在 0 和 1 的范围内,除非步骤 i 往正方向前进。对本书第二章式(2-35)三步反应网络的例子,值 Z_i 可写成如下形式

$$Z_1 = a_B/K_{1,\mathrm{eq}}a_A;\quad Z_2 = a_C/K_{2,\mathrm{eq}}a_B;\quad Z_3 = a_D/K_{3,\mathrm{eq}}a_C \qquad (10-124)$$

但是,这些值中只有两个是独立的,因为三个 Z_i 值的乘积是由反应的总包可逆性(Z_{tot})控制的:$Z_{\mathrm{tot}} = Z_1Z_2Z_3 = a_D/K_{\mathrm{eq}}a_A$。这一结果也可以从关系式:$A_{\mathrm{tot}} = A_1 + A_2 + A_3$ 获得。其中 A_{tot} 为总包反应的亲和力的总变化。由 $A_{\mathrm{tot}} = -RT\ln(a_D/K_{\mathrm{eq}}a_A)$ 给出。

中间化合物 B 和 C 的活度现在可用 Z_i 来表示如下

$$a_B = K_{1,eq} a_A Z_1; \qquad a_C = K_{1,eq} K_{2,eq} a_A Z_1 Z_2 \tag{10-125}$$

同时,三个反应的净速率则可由

$$r_1 = k_1 a_A (1 - Z_1); \qquad r_2 = K_{1,eq} k_2 a_A Z_1 (1 - Z_2);$$

$$r_3 = K_{1,eq} K_{2,eq} k_3 a_A Z_1 Z_2 (1 - Z_{tot} / Z_1 Z_2) \tag{10-126}$$

给出。未知值 Z_1 和 Z_2 可由本书第二章式(2-35)的步骤1~步骤3的净速率相等这一考虑来确定。所以,总包反应的净速率再一次地由三个集总动力学参数 K_{ts} 所控制。

$$r_1 = K_{ts1} a_A (1 - Z_1); \quad r_2 = K_{ts2} a_A Z_1 (1 - Z_2);$$

$$r_3 = K_{ts3} a_A Z_1 Z_2 (1 - Z_{tot} / Z_1 Z_2) \tag{10-127}$$

总结起来可以看到,这个三步骤的反应网络,总反应的净速率是由三个动力学参数 K_{ts} 所控制,而后者仅和总包反应中反应物(可能还有产物)有关的基元步骤的过渡态的性质有关。虽然反应网络由六个单独的速率常数 k_{+i} 和 k_{-i} 组成,它们的乘积必须能给出总包反应速率的平衡常数,但是并不需要为五个线性独立的速率决定数值以确定总包反应的速率。这里的结论是:决定总包反应净速率所需的动力学参数最多的数目和反应网络中过渡态的数目一样(在这一情况下等于3)。这是因为每一个动力学参数只和一个由总包反应的反应物(或产物)形成过渡态的准平衡常数相关。计算多相催化反应的速率时,对富集在催化剂表面上的每一个表面物种,需要有一个附加的动力学参数,特别是当总包反应的净速率由内在的动力学参数 K_{ts} 以及形成过渡态时需用表面部位的分率 θ_* 决定时。另外,值 θ_* 还和活性部位为表面富有物种堵塞的程度有关。

前面已经指出,计算三步反应网络的净速率,可以通过确定五个线性独立的速率常数决定三个集总动力学参数值加以简化。但是,通常可以发现,并不是所有这些参数都是有动力学意义的。例如,包含一个准平衡步骤的过渡态的动力学参数就是不重要的;另外,包含在前一个不可逆步骤中形成中间化合物的过渡态的动力学参数也是不重要的。这些对动力学参数变得不重要的情况,可以通过系统的敏感度分析获得确认。

这里,可再一次地考虑上面已讨论过的三步骤的反应网络。上已述及,三步骤的反应净速率也可以用 de Donder 形式给出[参见式(10-126)]

$$r_1 = k_1 a_A (1 - Z_1)$$

$$r_2 = (k_1 / k_{-1}) k_2 a_A Z_1 (1 - Z_2)$$

$$r_3 = (k_1 k_2 / k_{-1} k_{-2}) k_3 a_A Z_1 Z_2 [1 - (k_{-1} k_{-2} k_{-3} / k_1 k_2 k_3)(a_D / Z_1 Z_2 a_A)] \tag{10-128}$$

净速率相对于 k_1 的灵敏度,可以先取 r_1、r_2 和 r_3 对 k_1 的导数来确定。

$$(\partial r_1 / \partial k_1)_{k_j} = (\partial r_1 / \partial k_1)_{k_j, Z_i} + (\partial r_1 / \partial z_1)_{k_i, z_2} (\partial z_1 / \partial k_1)_{k_j}$$

$$(\partial r_2 / \partial k_1)_{k_j} = (\partial r_2 / \partial k_1)_{k_j, z_i} + (\partial r_2 / \partial z_1)_{k_i, z_2} (\partial z_1 / \partial k_1)_{k_j} + (\partial r_2 / \partial z_2)_{k_i, z_1} (\partial z_2 / \partial k_1)_{k_j}$$

$$(\partial r_3 / \partial k_1)_{k_j} = (\partial r_3 / \partial k_1)_{k_j, z_i} + (\partial r_3 / \partial z_1)_{k_i, z_2} (\partial z_1 / \partial k_1)_{k_j} + (\partial r_3 / \partial z_2)_{k_i, z_1} (\partial z_2 / \partial k_1)_{k_j}$$

式中：k_j——除 k_1 之外的所有速率常数；

k_i——所有速率常数；

z_i——z_1 和 z_2。

在稳定情况下，三个净速率 r_i 和总包速率 r 相等，所以可以写出

$$(\partial r_1/\partial k_1)_{k_j}=(\partial r_2/\partial k_1)_{k_j}=(\partial r_3/\partial k_1)_{k_j}=(\partial r/\partial k_1)_{k_j}$$

这就允许对 k_1 写出 z_1 和 z_2 的偏微分

$$(\partial z_1/\partial k_1)_{k_j}=[(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})z_1-k_{-1}(k_3+k_{-2})]/[k_1(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})]$$

$$(\partial z_2/\partial k_1)_{k_j}=[-(k_3+k_{-2})z_2+k_{-1}k_{-2}]/k_1(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})z_1$$

现在定义总包速率对 k_1 的无向量灵敏度（dimensionless sensitivity）ϕ_1 为

$$\phi_1=(\partial r/\partial k_1)_{k_j}(k_1/r) \qquad (10-129)$$

把关系式 $(\partial z_1/\partial k_1)_{k_j}$ 和 $(\partial z_2/\partial k_1)_{k_j}$ 代入任何一个 r_i 对 k_1 的偏微分方程表示式，就可以给出灵敏度 ϕ_1

$$\phi_1=k_2k_3/(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})(1-z_1) \qquad (10-130)$$

与此类似，可以推导出一个示于式（10－131）的总包速率对 k_{-1} 的无向量灵敏度 ϕ_{-1}

$$\phi_{-1}=(\partial r/\partial k_{-1})_{k_j}k_{-1}/r=-k_2k_3z_1/(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})(1-z_1) \qquad (10-131)$$

按照以前概括的步骤，就可以推导出下面一系列对 ϕ_2、ϕ_{-2}、ϕ_3 和 ϕ_{-3} 的表示式

$$\phi_2=k_2k_3z_1/(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})(1-z_1)$$

$$\phi_{-2}=-k_2k_3z_1z_2/(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})(1-z_1)$$

$$\phi_3=k_2k_3z_1z_2/(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})(1-z_1)$$

$$\phi_{-3}=-k_2k_3z_{tot}/(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})(1-z_1)$$

现在，ϕ_1、ϕ_2、ϕ_3 和 ϕ_{-1}、ϕ_{-2}、ϕ_{-3} 之间表观上有如下的关系

$$\phi_{-1}=-z_1\phi_1;\quad \phi_{-2}=-z_2\phi_2;\quad \phi_{-3}=-z_3\phi_3 \qquad (10-132)$$

上述关系乃是任何基元步骤 i 普适结果

$$\phi_{-i}=-z_i\phi_i \qquad (10-133)$$

的特例。这一结果表明，一个步骤的总包速率对反向速率常数的灵敏度取决于该步骤的可逆性。例如，对一个不可逆步骤（$z_i=0$）来说，总包反应速率对反应速率常数的敏感度等于零；对一个准平衡步骤（$z_i=1$），总包反应速率对正向速率常数的敏感度则应为负值。在这样的情况下，还可以看到：$\phi_2=z_1\phi_1$；$\phi_3=z_2\phi_2$。据此，第二步总包反应速率对正向速率常数的敏感度取决于在第二步中生成中间化合物的步骤 1 的可逆性；与此类推，第三步的总包速率对正向速率常数的敏感度则取决于在第三步中生成中间化合物的步骤 2 的可逆性。在这些情况下，总包速率对正向速率常数的敏感度接近于零的步骤，产生中间化合物的前一步将变为不可逆的（$z_i=0$）；相反，总包速率对正向反应速率常数的敏感度则保持非零的步骤，产生反

应中间化合物的前一步将变为可逆的($z_i>0$)。

一般地说,第 i 步的总包速率对正向速率常数的敏感度,总是和第 i 步中产生反应中间化合物的前一步的可逆性成正比。但是,这一比例常数常常取决于活性中间化合物的形成和消失的化学计量数。例如,当活性中间化合物在第 i 步中消耗一次和在前一次 j 中生成二次时,$\phi_i=2z_j\phi_j$。

从上述关系可以建议:一个可以导致单一总包反应的反应网络,它的正向的反向速率常数的敏感度是守恒的。现在就来研究三步骤反应网络的上述加和,即

$$\sum_{i=1,3}(\phi_i+\phi_{-i})=[(1-z_1)+z_1(1-z_2)+z_1z_2(1-z_3)]\phi_1 \quad (10-134)$$

这可得出如下的结果

$$\sum_{i=1,3}(\phi_i+\phi_{-1})=(1-z_1z_2z_3)\phi_1 \quad (10-135)$$

敏感度 ϕ_1 可以表示成$(1-z_1)$。$(1-z_1)$在稳态时为

$$(1-z_1)=[k_1k_2k_3a_A-k_{-1}k_{-2}k_{-3}a_D]/[k_1a_A(k_2k_3+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2})] \quad (10-136)$$

因此,敏感度 ϕ_1 又可写成

$$\phi_1=k_1k_2k_3a_A/(k_1k_2k_3a_A-k_{-1}k_{-2}k_{-3}a_D)$$

另外

$$z_1z_2z_3=z_{tot}=a_D/K_{eq}a_A=k_{-1}k_{-2}k_{-3}a_D/k_1k_2k_3a_A$$

所以

$$\sum_{i=1,3}(\phi_i+\phi_{-i})=[1-(k_{-1}k_{-2}k_{-3}a_D/k_1k_2k_3a_A)]$$

$$\times[k_1k_2k_3a_A/(k_1k_2k_3a_A-k_{-1}k_{-2}k_{-3}a_D)]=1 \quad (10-137)$$

根据下述对三步骤反应网络净速率利用的 de Donder 关系式,还可以对敏感度守恒做更一般的表示

$$r_1=k_1F(z_1)$$

$$r_2=k_2F(z_1,z_2)G(K_{1,eq})$$

$$r_3=k_3F(z_1,z_2)G(K_{1,eq},K_{2,eq})$$

式中:$F(z_i)$,$G(K_{i,eq})$——z_i 和 $K_{i,eq}$的函数。

对给定步骤 i、ϕ_i 和 ϕ_{-i}的加和相当于 $K_{i,eq}$不变时因 k_i 的增大而引起的敏感度。现在就来考虑步骤 1 的敏感度:

$$[\phi_1+\phi_{-1}]/[k_1/r_1]=(\partial r_1/\partial k_1)_{k_j,z_i,K_{i,eq}}+(\partial r_1/\partial z_1)_{k_i,z_2,K_{i,eq}}(\partial z_1/\partial k_1)_{k_j,K_{i,eq}}$$

$$[\phi_1+\phi_{-1}]/[k_1/r_1]=(\partial r_2/\partial k_1)_{k_j,z_i,K_{i,eq}}+(\partial r_2/\partial z_1)_{k_i,z_2,K_{i,eq}}(\partial z_1/\partial k_1)_{k_j,K_{i,eq}}$$

$$+(\partial r_2/\partial z_2)_{k_i,z_1,K_{i,eq}}(\partial z_2/\partial k_1)_{k_j,K_{i,eq}}$$

$$[\phi_1+\phi_{-1}]/[k_1/r_1]=(\partial r_3/\partial k_1)_{k_j,z_i,K_{i,eq}}+(\partial r_3/\partial z_1)_{k_i,z_2,K_{i,eq}}(\partial z_1/\partial k_1)_{k_j,K_{i,eq}}$$

$$+(\partial r_3/\partial z_2)_{k_i,z_i,K_{i,eq}}(\partial z_2/\partial k_1)_{k_j,K_{i,eq}}$$

式中:k_i——所有正向速率常数;

k_j——除 k_i 以外的所有正向速率常数;

$K_{i,\mathrm{eq}}$——所有平衡常数；

z_i——z_1 和 z_2。

另外$(\partial r_1/\partial k_1)_{k_j,z_i,K_{i,\mathrm{eq}}}=r_1/k_1$；$(\partial r_2/\partial k_1)_{k_j,z_i,K_{i,\mathrm{eq}}}=0$；$(\partial r_3/\partial k_1)_{k_j,z_i,K_{i,\mathrm{eq}}}=0$。因为三步骤的净速率在稳态下是相同的，解这个方程就可以决定$(\partial z_1/\partial k_1)_{k_j,K_{i,\mathrm{eq}}}$和$(\partial z_2/\partial k_1)_{k_j,K_{i,\mathrm{eq}}}$，把这些值代入$(\phi_1+\phi_{-1})$三个表示式的任何一个，就可以给出

$$\phi_1+\phi_{-1}=[(\partial r_2/\partial z_1)(\partial r_3/\partial z_2)-(\partial r_2/\partial z_2)(\partial r_3/\partial z_1)]/[\mathrm{Denominator}]$$

$$[\mathrm{Denominator}]=[(\partial r_1/\partial z_1)(\partial r_2/\partial z_2)-(\partial r_2/\partial z_2)(\partial r_3/\partial z_1)-(\partial r_1/\partial z_1)(\partial r_3/\partial z_2)+(\partial r_2/\partial z_1)(\partial r_3/\partial z_2)]$$

其中，所有偏微分都可以从常数 k_i、$K_{i,\mathrm{eq}}$和合适的 z_1 或 z_2 算出。

对步骤 2 和步骤 3 做类似的推导，可得相似的表示式

$$\phi_2+\phi_{-2}=[-(\partial r_1/\partial z_1)(\partial r_3/\partial z_2)]/[\mathrm{Denominator}]$$

$$\phi_3+\phi_{-3}=[(\partial r_1/\partial z_1)(\partial r_2/\partial z_2)]/[\mathrm{Denominator}]$$

把以上三个方程加和将得到

$$(\phi_1+\phi_{-1})+(\phi_2+\phi_{-2})+(\phi_3+\phi_{-3})=1 \tag{10-138}$$

总结起来，对可导致单一总包反应的反应网络的正向和反向速率常数的敏感度等于 1，即

$$\sum_{i=1,3}(\phi_i+\phi_{-i})=1 \tag{10-139}$$

另外，对一个特殊步骤 i 的正向和反向速率常数敏感度之和为

$$\phi_i+\phi_{-i}=(1-z_i)\phi_i$$

所以，对一个准平衡步骤($z_i=1$)，其特殊步骤 i 的正向、反向速率常数的敏感度之和等于零。因为，这时所有步骤的敏感度之和等于 1，一个准平衡步骤的敏感度就可以向反应序列的后继步骤中传递。与此类似，特殊步骤 i 的正向、反向速率常数的敏感度之和将与一个不可逆步骤($z_i=0$)的正方向速率常数的敏感度相等，这也是因为所有步骤敏感度之和等于 1，不可逆步骤的敏感度就不能在反应序列中向后继步骤传递。据此，对一个步骤，其速率常数的敏感度接近于零，那么，产生反应中间化合物的前一步就将是不可逆的。这里强调的是敏感度守恒，一般地可应用于这样的反应网络：各个步骤的化学计量数并非都等于 1。

Campbell[85] 建议，一个反应网络中的特殊步骤在动力学上的重要性，可以通过增加该步骤的正向、反向速率常数，同时又保持该步骤的平衡常数不变，来估算总包速率效果加以查明。按照 Campbell 的意见，对特殊步骤 i 的速率控制度(degree of rate control) $X_{\mathrm{RC},i}$ 为

$$X_{\mathrm{RC},i}=(k_i/r)(\delta r/\delta k_i)_{K_{i,\mathrm{eq}},k_j} \tag{10-140}$$

这里，对步骤 i 的平衡常数($K_{i,\mathrm{eq}}$)以及所有其他速率常数都是不变的。

现在就来按照正向、反向速率常数的敏感度估算速率的控制度。先计算由于 k_i 的变化 δk_i 以及为了保持相等的平衡常数，因 $\delta k_i/K_{i,\mathrm{eq}}$ 而产生的 k_{-i} 的变化对总

包速率 δr 的变化

$$\delta r = (\partial r/\partial k_i)_{k_j} \delta k_i + (\partial r/\partial k_{-i})_{k_j} (\partial k_i / K_{i,\mathrm{eq}})$$

式中：k_j——除了合适的 k_i 或 k_{-i} 以外的所有速率常数。

速率的控制度可计算如下

$$X_{\mathrm{RC},i} = k_i / r(\delta r/\delta k_i)_{K_{i,\mathrm{eq}},k_j} = k_i / r[(\partial r/\partial k_i)_{kj} + (\partial r/\partial k_i)_{k_j}(k_{-i}/k_i)] \quad (10-141)$$

从而获得如下的关系式

$$X_{\mathrm{RC},i} = \phi_i + \phi_{-i}$$

以及

$$X_{\mathrm{RC},i} = (1 - z_i)\phi_i$$

因为前面已经指出，一个反应网络的正向、反向速率常数敏感度之和等于 1 时，可以获得单一的总包反应的网络。现在来看一下，步骤的 $X_{\mathrm{RC},i}$ 的和仍可保留

$$\sum_i X_{\mathrm{RC},i} = 1 \quad (10-142)$$

在前面三步骤反应网络的例子中，值 $X_{\mathrm{RC},i}$ 和下列各式相等

$$X_{\mathrm{RC},1} = (1 - z_1)\phi_1;\quad X_{\mathrm{RC},2} = z_1(1 - z_2)\phi_1;\quad X_{\mathrm{RC},3} = z_1 z_2(1 - z_3)\phi_1$$

$$\sum_{i=1,2,3} X_{\mathrm{RC},i} = (1 - z_1 z_2 z_3)\phi_1 = 1 \quad (10-143)$$

所以，Campbell 的速率控制度 $X_{\mathrm{RC},i}$，为总包反应速率动力学参数的敏感度提供了一个很好的量度：当步骤 i 变成准平衡时，值 $X_{\mathrm{RC},i}$ 接近于零；当步骤 i 之前形成中间化合物的步骤变成不可逆时，值 $X_{\mathrm{RC},i}$ 将变得很小。最后，还要注意一下有关速率控制步骤在概念上存在的混乱：可以在对这种三步反应网络的例子考虑这样的情况，其中第一步是准平衡的（$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$）。第二步（$B \xrightarrow{k_2} C$）和第三步（$C \xrightarrow{k_2} D$）则是不可逆的。对这种情况，值 $X_{\mathrm{RC},i}$ 可以有如下表示式

$$X_{\mathrm{RC},1} = (1 - z_1)\phi_1 = 0;\quad X_{\mathrm{RC},2} = z_1(1 - z_2)\phi_1 = \phi_1 = 1$$

$$X_{\mathrm{RC},3} = z_1 z_2(1 - z_3)\phi_1 = 0 \quad (10-144)$$

很显然，步骤 2 控制了总包反应的速率，但是，所有三个反应的净速率和总包反应的速率是等同的。所以，总包反应速率等于控制步骤的速率，而其他步骤的速率是高的说法并不合适。这就是说，把速率控制步骤看作慢步骤，而其他步骤作为快步骤并不恰当。速率控制步骤这一概念在应用中的混乱状态，必须通过敏感度最大的这种概念来加以消除；在前例中，尽管步骤 1～步骤 3 的净速率都和总包速率相同，但步骤 1 和步骤 3 的敏感度都等于零，而步骤 2 的敏感度达到了最大值 1。

3. 应用动力学-热力学接合方法分析非平衡态催化过程

上述动力学-热力学接合近似分析方法的一个重要简化，是对催化反应的稳定定态，假定能在催化剂的任何反应中心被考虑处于定态之下出现；这是以局域平衡原理为基础的，但必须在实际应用中加以证明。因为在催化反应中，反应部位在使

用中应该完成多次转化。

所有下面得出的一般结论，都是从这样的催化体系中获得的：它们的行为对活性中心来说是呈线性的，也就是说，对催化剂来说，只存在单一的孤立的活性中心。但是可以指出，即使存在着相互作用的活性中心，也能够把许多结论的真实性推广到复杂的稳定的定态催化体系。

应用动力学-热力学接合分析催化过程的非平衡性，迄今已获得的最有兴趣的结论有以下六方面。

1）判定化学反应动力学的不可逆性

动力学-热力学接合分析对包括催化反应在内的任何一组反应中特殊步骤的“动力学不可逆性”，都可以不费力地获得正确的热力学判据。这些判据相当于说，任何反向基元反应的速率和正向反应速率相比可以忽略不计。从式(10－118)，这显然相当于$\underline{n}_i \gg \underline{n}_j$ 的情况。因此，对一个化学转化链中特殊步骤的动力学不可逆性，其正确判据应该是链中该步骤的中间化合物的化学位的真实值有一个明确的降低。显然这里是它应该超过 RT。例如，当考虑 R 通过如下的连续反应并在生成一系列中间化合物 X_i 的情况下催化转化为 P 时，

$$R + K \xrightarrow{\in_{0,1}} X_1 \xrightarrow{\in_{1,2}} \cdots \longrightarrow X_n \xrightarrow{\in_{n,n+1}} K + P$$

其动力学不可逆性的条件是，应该考虑连续反应中任一动力学不可逆步骤 i，

$$\underline{n}_i \gg \underline{n}_{i+1}\text{；}\quad \exp(\mu_i/RT) \gg \exp(\mu_{i+1}/RT)\text{；}\quad \underline{A}_{i+1} = \mu_i - \mu_{i+1} > RT$$

这里，μ_i 是由反应中间化合物 X_i 与催化剂活性位形成的复合物的化学位。因为在定态下过程的总速率可由

$$r = \in_{0,1}(\underline{n}_R\ \underline{n}_K - \underline{n}_1) = \in_{1,2}(\underline{n}_1 - \underline{n}_2) = \cdots = \in_{n,n+1}(\underline{n}_n - \underline{n}_P\ \underline{n}_K)$$

给出。

当所有反应都处于动力学“不可逆”的情况下，

$$r = \in_{0,1}\underline{n}_R\ \underline{n}_K \approx \in_{1,2}\underline{n}_1 \approx \cdots \approx \in_{n,n+1}\underline{n}_n = \in_{\text{eff}}\underline{n}_P\ \underline{n}_K$$

因此，在这样的转化中，控制步骤看来是第一步，这一结论是众所周知的，而且也能从“纯”动力学分析直接获得。但后者却是一个更加复杂的方法。上述考虑的一个新而更重要的结论是对一个总亲和力为$\underline{A}$的化学反应链，动力学不可逆步骤的最大数目由值$\underline{A}/RT$所限制，且不能超过这个值。注意到通过直接的动力学分析并不能很容易获得这样的限制，而且还从未用来解释过催化反应的复杂网络。如本节 2 中已分析的那样，连续反应的动力学-热力学接合分析，还允许更确切地用来描

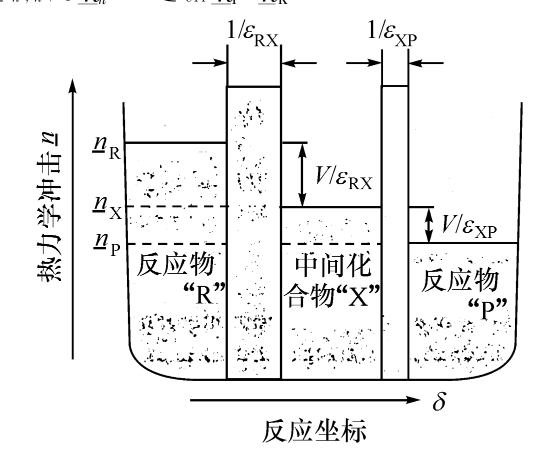


图 10－10　对反应 R ⇌ X ⇌ P，当定态速率为 r 时，敏感度最大的步骤的定义在图中，第一步是热力学冲击下降最大的步骤

述“敏感度最大的步骤,而不是传统的速率控制步骤”。这是在中间化合物的热力学冲击(或者化学位)中下降最大的(图 10－10)一个步骤。

2) 算出简单催化反应的定态速率

很容易指出,不太复杂的催化过程定态时的总速率(热力学流)和起始反应组(或反应物 i)以及最后反应组(产物 j)的“热力学冲击”的差成正比。因此这个差值就可以考虑作为这个体系展开的驱动力(热力学力),因而也就把热力学的参数“流”的方程式线性化了。这种情况为热力学分析提供了重要优点,因而从一开始就允许对属于不可逆过程热力学“非线性区”的体系作很方便的分析(从速率和反应亲和力之间的关系,也就是从 de Donder 关系出发)。所以也就允许用简单的方法从靠近热力学平衡来处理。这里,由于 r_{ij} 已和反应亲和力,即 $A_{ij}=\mu_i-\mu_j$ 成正比的关系,对热力学力自然是成线性的。

以上所述是很容易验证的。只要考虑一下描述任意一组单分子反应(或者可简化成单分子反应[39])的发生,以及由不同电阻组成的电路的数学表示式之间的类似性就可以理解了(图 10－11,文献[48])。确实,当基元反应 ij 的速率通过关系式(10－118)表示时,经由电阻 R_{ij} 通过的电流 I_{ij} 就可以类比地表示成

$$I_{ij}=(U_i-U_j)/R_{ij}=\sigma_{ij}(U_i-U_j) \tag{10－145}$$

$$\mathrm{R}\Longrightarrow\{x_i\}\Longrightarrow\mathrm{P}$$

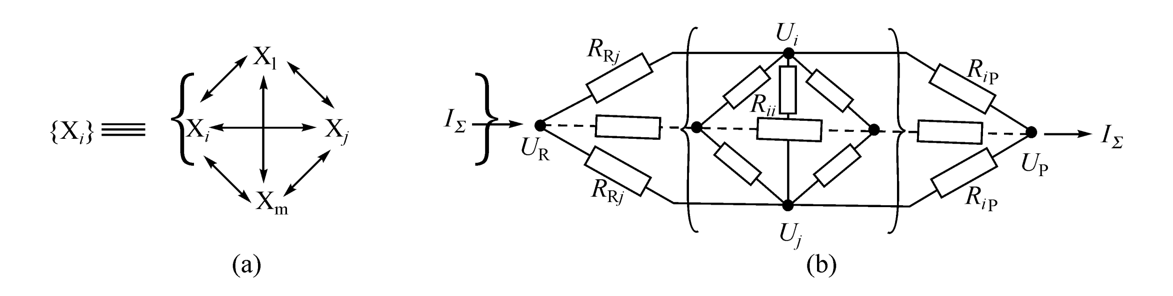


图 10－11　任意一组单分子化学反应(a)和由电阻组成的电路(b)之间的类比

R 和 P 分别为起始反应物和最终反应物,而 U_R 和 U_P 则分别为电阻两端的电压[39]

这样一来,因为通过该电路的总电流 $I_\sum$ 有

$$I_\sum=\sigma_{eff}(U_R-U_P) \tag{10－146}$$

式中:σ_{eff}——各基元值 σ_{ij} 的代数加和。

在定态下(这时,物料平衡同样服从网络中任意点 i 处的电流守恒定律),原料向产物转化的总速率 r_Σ 应该表示成

$$r_\sum=\in_{eff}(n_R-n_P) \tag{10－147}$$

式中:$\in_{eff}$——拆合速率常数的有效值,可作为基元常数 $\in_{ij}$ 的代数函数算得。

很有趣的是,这里热力学冲击 n_i 起着 i 点处电位 U_i 的作用,而参数 $\in_{ij}$ 则相当于电路中特殊部分的电导率 $\sigma_{ij}=1/R_{ij}$。这样,因为式(10－118)是广意正确的,所以也包括远离平衡的条件。因此,对许多不过分复杂的催化体系,就很容易找出稳定的速率应该明显地和起始反应物与最终产物[参阅本节 4)]的热力学冲击的差

成正比。这也就直接给出了可以说明许多催化过程中定态速率与距离热力学平衡之间关系的 Horiuti-Boreskov 规则。当催化体系挨近平衡时,不管反应按何种机理进行催化转化,稳定速率明显地和耦合反应的亲和力成正比。

3）确定相对不复杂催化反应的动力学位(Lyapunov 函数)

建立一个动力学位,也就是建立一个 Lyapunov 函数最小的定态反应网络,这常常被认为是很难的任务。但要,这可以用一种直接的方法很方便地验证:对任意一组如图 10－11(a)所示的单分子反应,上述 Lyapunov 函数 ϕ 的作用就在于可把项

$$\phi = \sum_{ij} \in_{i,j}(n_i - n_j)^2 + \sum_{i} \in_{Ri}(n_R - n_i)^2 + \sum_{j} \in_{jP}(n_j - n_P)^2 \tag{10－148}$$

相加[39],或者在一般的情况下,将基元反应指数化

$$\phi = \sum_{ij}(n_i - n_j)^2 \tag{10－149}$$

应该把函数 ϕ 对所有“非独立的内部参数” n_i 和 n_j 减到最小,而把 n_R 和 n_P 看作“独立的外部参数”。当考虑体系中熵增加的速率时,式(10－148)是很容易推导出来的[3,39],只要注意一下定态下 Lyapunov 函数 ϕ 完全和图 10－11(b)电路中消散的热能相类似即可。这一结果和 Prigogine 对一个动态体系展开成定态时的主要理论的一般解释相当[3]。然而,这里的结果却可以在更宽的范围内来考虑,因为至少对远离热力学平衡的特殊类型的化学体系也是正确的。

同样的近似方法还能用来分析由“反应物-活性中心”组成的复合物的单分子或准单分子动态展开的任意途径:$R + K \longrightarrow [X_i] \longrightarrow P + K$,这一网络的定态相当于表示式

$$\phi = \sum_{ij} \in_{ij}(n_i/n_K - n_j/n_K)^2 + \sum_{i} \in_{Ri}(n_R - n_i/n_K)^2 + \sum_{i} \in_{iP}(n_P - n_i/n_K)^2 \tag{10－150}$$

的最小值。这里,只要把催化转化的所有可能的中间化合物 i 和 j 相加,而把 n_R、n_P 和 n_K 作为原料、最后产物以及反应中心“自由态”(未占有的)的热力学冲击。最后固定 n_R 和 n_P、并改变 (n_i/n_K) 和 (n_j/n_K) 值,使之减到最小即可。因此,对由催化剂活性位和反应物形成的任意“简单的”(即进行的只是单分子的或可以简化成单分子的转化[39])反应复合物来说,从动态展开成定态是和复合物转化中催化剂具有最小耗散能的状态有关。

从以上分析得到的一个重要判据是,体系从可逆动态展开成催化剂的真正定态,在许多情况下将伴随有催化剂的可逆再构过程。后者看起来在给定情况下会随之发生速率可能是最小的催化反应。一个给定反应温度下的新鲜催化剂,和由一组不完全的反应物;或者相反,反应物已处于热力学平衡下的那种介质处于热力

学平衡之下时,催化剂操作开始时的活性,看来要比达到真正定态后的更高。以上对工作中的催化剂的可逆“自抑制”的解释,就是来源于在真正的定态下,需要减小熵增加的速率。这一对许多催化体系要求的真实性,很容易通过分析能够产生可逆相转移的催化剂参与下的简单而详细的反应网络显示出来。

从对一个催化反应网络 $R + K \Longrightarrow [X_i] \Longrightarrow P + K$ 可以建立 Lyapunov 函数 ϕ 式(10－148)可能性的直接结果,可以得出如下的明显结论:带有孤立反应中心的催化剂,在定态操作中总是稳定的。这一结论看起来对任何复杂的催化反应(包括产物脱附的自催化反应)也是真实的;只要假定催化剂的活性中心之间无相互作用,甚至连反应需要经由气(或液)相中的短寿命的中间化合物也行。同时还可以指出,为了使在定态下操作的催化剂变得不稳定,只要让反应中心之间发生相互作用,使至少有一个在动力学上变成不可逆的步骤即可。

4) 证明了定态下的催化反应速率与反应中间化合物的标准热力学特性无关

“化学位”这个概念在分析催化过程中反应中间化合物的作用时至关重要。首先注意到催化反应出现定态,是在反应物和反应部位之间的复合物的化学转化发生在反应中间化合物的化学位的真实值之间,而不是在相应的位能曲线的“底部”之间(图 10－12)。对在单一活性中心上进行的催化作用,这将导致这样的结论:反应速率与中间化合物物种的标准热力学参数无关。这个解释在形成中间化合物的活性布居数相对少时是严格真实的。该反应速率除了和起始原料和最后产物的热力学冲击的差成正比之外,看起来还应和以“自由”形式存在的活性中心的热力学冲击有关,而且仅在一种理想的情况下[参见本节 2)]才和过渡态的标准热力学参数有关。这里所谓的理想情况,就是定态速率和中间化合物的标准热力学特性

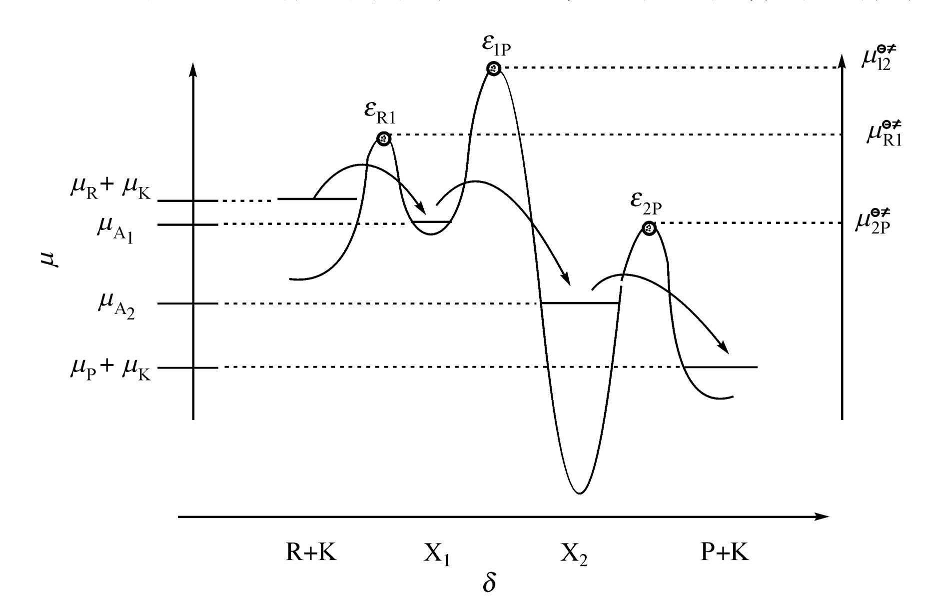


图 10－12 反应 $R + K \rightleftharpoons [X_1] \rightleftharpoons [X_2] \rightleftharpoons P + K$,出现定态时的 Gibbs 自由能或化学位的图

注意到中间化合物的化学转化出现在定态 μ_{A_1} 和 μ_{A_2},它们的速率取决于相应的热力学冲击之差和折合速率常数 $\in_{ij}$,而后者才是过渡态标准化学位 $\mu_{ij}^{\ominus\neq}$ 的函数

的相关性，仅在形成反应复合物的催化部位有明显布居数时才存在，而且这一相关性可用 Langmuir 吸附等温线方程中的分母项表达出来。无论如何，中间化合物的化学位 μ_i 的定态值只依赖于 $\in_{ij}$ 以及 μ_{R+K} 和 μ_{P+K}。

定态情况下的所有催化中间化合物的化学位，应该随最后产物的方向逐步下降，并位于起始反应物和最后产物之间。因此，中间化合物的任何化学转化都将从这些定态的能级上发生。可以这样说，中间化合物通过增加固定的化学位（例如通过增加它们的浓度）"积累"主要反应的 Gibbs 自由能，到达由中间化合物之间化学反应的折合速率常数 $\in_{ij}$，或者换句话说，仅由过渡态的标准化学位所控制的能级。

催化剂的上述"奇怪"行为是和中间化合物以及"自由"活性位（在低覆盖度时）二者与所述化学位特性无关造成的。上述解释很容易通过对最简单网络的分析得以说明，对反应：$R+K \xrightarrow{\in_1} [RK] \xrightarrow{\in_2} P+K$，显然，定态时的总包反应速率可以表示为：$r_\Sigma=[\in_1\in_2/(\in_1+\in_2)][n_R-n_P]n_K$，而和中间化合物[RK]的标准热力学特性的关联，只有通过不同形式的反应部位的浓度关系才能表现出来。例如：$[RK]+[K]\longrightarrow[K_0]$，后者可以改写成"热力学冲击"的相应关系式：$\lambda n_{RK}+n_K=n_K^\ominus$，这里，$[K_0]$是反应部位的总浓度，$n_K^\ominus=[K_0]\exp(\mu_K^\ominus/RT)$；$\lambda=\exp(\mu_K^\ominus-\mu_{RK}^\ominus)/RT$，以及 $\mu_K^\ominus$ 和 $\mu_{RK}^\ominus$ 分别为"自由"的反应中心和[RK]的标准化学位。因为

$$\in_1(n_R n_K-n_{RK})=\in_2(n_{RK}-n_P n_K);\quad n_{RK}=n_K(\in_1 n_R+\in_2 n_P)/\in_1+\in_2$$

$$r_\sum=[\in_1\in_2/(\in_1+\in_2)](n_R-n_P)n_K^\ominus/[1+\lambda(\in_1 n_R-\in_2 n_P)/(\in_1+\in_2)]$$

即通过 λ 与 $\mu_{RK}^\ominus$ 的关系，只有在下列情况中，即与 K 的"自由"形式相比，有大量中间化合物[RK]时才出现。对任意情况，则可通过网络式（10-148）表示出来。

$$r_\sum=\in_{eff}(n_R-n_P)n_K=\in_{eff}(n_R-n_P)n_K^\ominus/[1+\sum_i\phi_i n_R+\sum_i\psi_i n_P] \tag{10-151}$$

式中：ϕ_i，ψ_i——和参数 λ 和 $\in$ 一样的代数和（参见文献[48]）。

催化中中间化合物连续转化的一个特殊网络示于图 10-13 中，中间化合物在某些情况下可以简化（例如，吸附物种的转移很慢）成单分子转化。

一般地说，可以把可能由一组中间化合物组成的简单催化反应，设想成为"群山"，而过渡态则是被表面高度相当于定态下中间化合物化学位的"湖群"隔离开的一样（图 10-14）。注意到上述定态速率与中间化合物标准热力学参数无明显关系的结论，但这并不能排除通过 $\in_{ij}$ 的值和中间化合物的能量自然存在的一些关系。对这种从实验已观察到的关系已经作过讨论，例如，在文献[47]中；同时，与这有关的通过动力学-热力学接合分析，也已在文献[48]中给出。

5）提出了反应中间化合物在催化剂活性部位上转化时的新"过渡态"概念

从上述结论立即可以得出，催化中的"过渡态"概念可能是不简单的，它可能比通常在动力学"碰撞"理论中定义的更加广泛。例如，在催化中，这个状态不仅可以

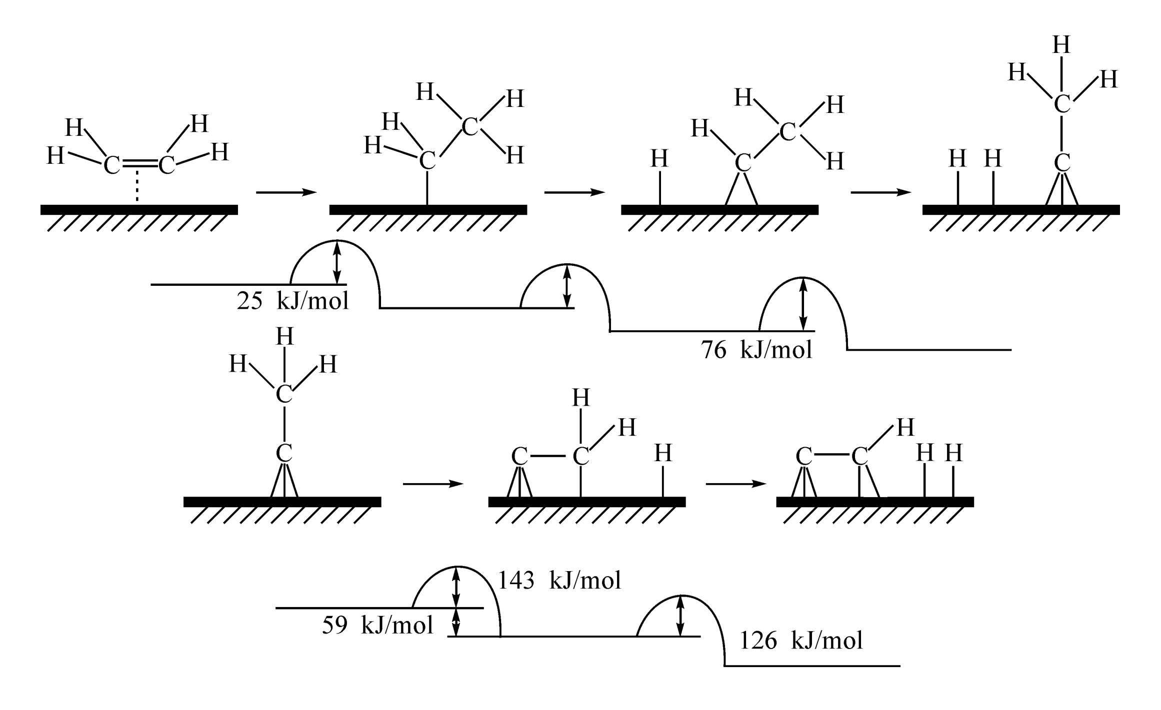


图 10－13 反应物-反应中间复合物连续转化的例子

在 Pt(111)上，吸附的乙烯分子转化成次乙基($CH_3C\equiv$)，以及次乙基进一步给出的物种亚乙烯基($CH_2=C=$)和乙炔化物(CCH)。注意到其中也给出了经典动力学网络中的能量转移[49]

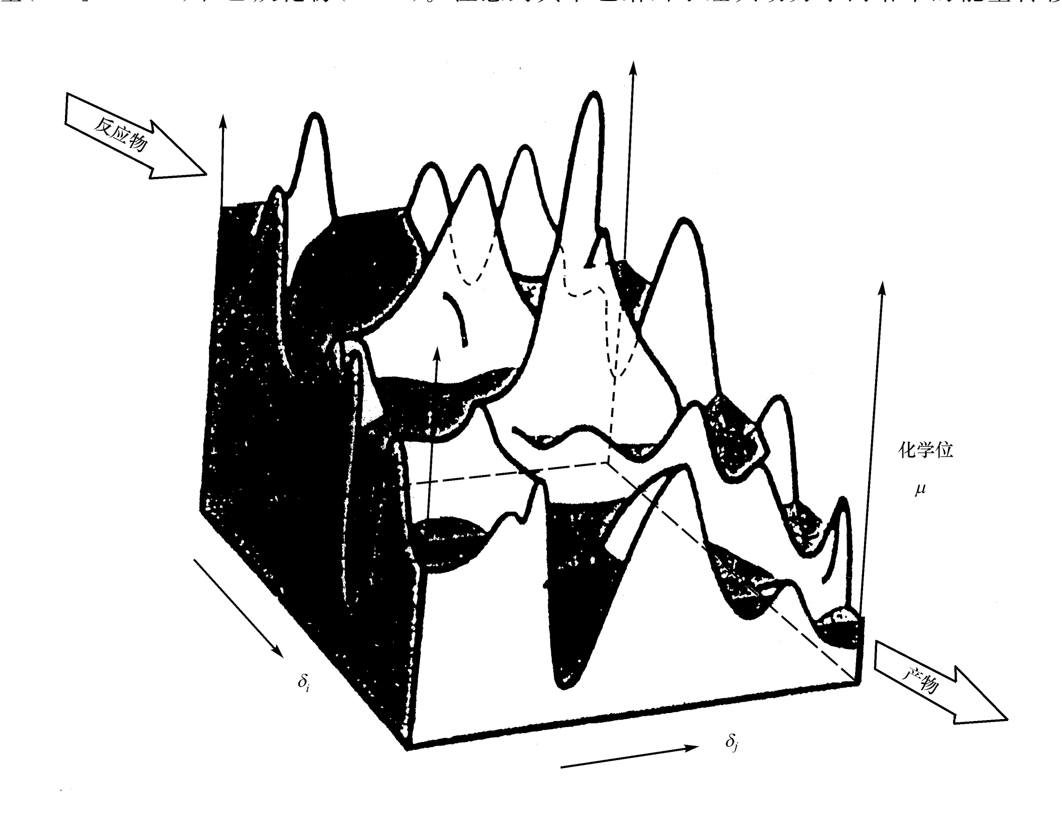


图 10－14 反应物和催化剂的一个活性中心形成的复合物转化时的“群山”和定态“湖群”的世界

定态湖群的表面高度从反应物下降至产物

包括“虚假的”非热化的过渡态；也可以概括许多能使“反应物-活性中心”复合物，进行“单分子动态展开”的“表层”的热化中间化合物(图 10－15)。确实，这样“扩展了的”过渡态行为和“真实”的过渡态行为并无什么不同，因为它仅用一个单一的

参数$\in_{eff}$来表征[参见式(10－151)],而“真实”的“表层”型中间化合物,在表示式,如式(10－151)的分母中确实并没有明显的修正。

以上对“过渡态”概念的扩展,看来还能对解决一些问题:诸如,与催化传统定义上的“逐步的”和“耦合的”机理以及在反应复合物动态展开中,需要假定“同步”发生等有关的争论,做出定量的、而不是定性的判断。人们还可以假定,上述展开了的过渡态表示式,在分析相应作用不太强的中间化合物对吸附反应分子的影响时也会有所帮助。例如,有可能解决长期争论的问题,即位于分子筛空腔内的阳离子中间化合物是“真实的”还是“虚假的”结构?根据上述扩展了的过渡态概念,还可以从一个情况连续地到另一个情况,在这个过程中,参数$\in_{eff}$是连续变化着的,一直要到新的热化的中间状态出现。注意到薄层中间化合物常常不能用惯常的物理方法检测出来,这是由于和反应部位起始状态很大的浓度相比,它的浓度太小了,所以有关普遍采用的存在“表层”中间化合物的推测。由于它们只能为实验观测提供很有限的可能性,所以还需要继续研究和讨论。

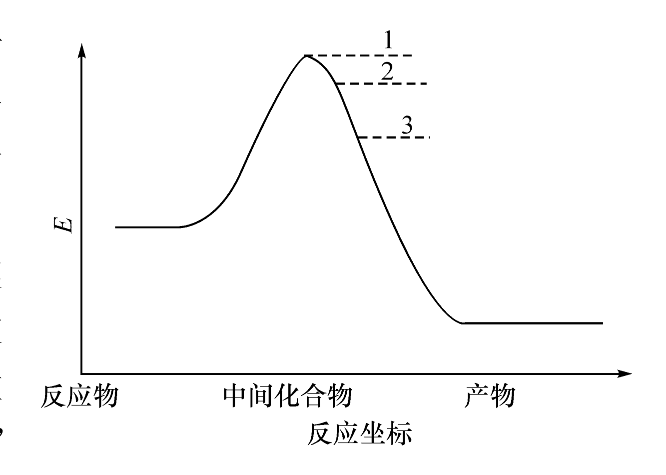


图10－15　过渡态概念在催化中的特殊性
1. 相应于沿反应坐标途径上只有一个“虚假的”非热化过渡态的情况;2,3. 相应于经由反应坐标时,通过一个或多个“真实的”热化表层型中间化合物的情况

6）利用修饰过的Onsager方程,分析共有中间化合物的平行催化反应

把Horiuti-Boreskov规则进一步概括,就可以指出,在一组平行的、相互影响的催化反应中,各自的定态速率有希望通过Onsager型方程表示出来。但是在经修饰的方程式中,应该用各自的“热力学冲击”的差作为产生热力学参数相应流的真正热力学力,以取代作为所述反应体系动态展开的“热力学推动力”的亲和力。在这种情况下,这些流就是在复杂的化学过程中,通过特殊通道生成相应产物的速率。

这一说明,通过考虑,例如,最简单的两个平行催化反应:$A \Longrightarrow B$;$A \Longrightarrow C$,即从同一种起始反应物A同时生成主产物B和副产物C时,就很容易演示出来。确实,当反应物通过一个共有中间化合物AK发生反应时,将按下示网络进行反应:$A+K \overset{\in_1}{\Longrightarrow} [AK]$;$[AK] \overset{\in_2}{\Longrightarrow} B+K$;$[AK] \overset{\in_3}{\Longrightarrow} C+K$,简单的数学处理指出[50],当这些反应出现定态时,稳定速率的表示式应为

$$\mathrm{d}c_B/\mathrm{d}t = L_{11}(\underline{n}_A - \underline{n}_B) + L_{12}(\underline{n}_A - \underline{n}_C);\quad \mathrm{d}c_C/\mathrm{d}t = L_{21}(\underline{n}_A - \underline{n}_B) + L_{22}(\underline{n}_A - \underline{n}_C)$$

Onsager系数为

$$L_{11} = [(\in_1 \in_2 + \in_2 \in_3)/(\in_1 + \in_2 + \in_3)]\, n_K > 0$$

$$L_{22} = [(\in_1 \in_3 + \in_2 \in_3)/(\in_1 + \in_2 + \in_3)]\, \underline{n}_K > 0$$

$$L_{12} = L_{21} = -[\in_2 \in_3/(\in_1 + \in_2^+ + \in_3)] n_K$$

因此,在更一般的情况下,就直接和耦合催化反应的 Onsager 的修饰方程相当:

$$r_i = d[P_i]/dt = \sum_j L_{ij} X_j = \sum_j L_{ij}(n_R - n_{P_j}) \qquad (10-152)$$

其中

$$L_{ij} > 0; \quad L_{ij} = L_{ji}$$

式中:$[P_i]$——产物 P_i 的浓度。

注意一下像式(10-152)那样的表示式,对研究那些未知机理的复杂化学体系的“内部转化”行为来说是很重要的,那些机理仅反映在系数 L_{ij} 的相对值之中。热力学力 X_i 的符号,或者无热力学力表示体系在特殊方向上展开的趋势。

根据以上的考虑,还可以得出两个足以改变催化传统概念的重要结论,即

(1) 催化剂对反应物和产物处于热力学平衡状态的体系无影响的说法,一般地说并不真实。这种说法只在催化剂对平衡转化的选择性达到 100%时,或者,在反应混合物之间达到完全平衡时才正确。这两个条件在真实体系中实际上从未达到过。上述结论看起来和催化作用中所谈基元过程相矛盾,但却直接来自许多非选择、或者非平衡、并能引起平行转化的热力学力的体系。所以,应该对催化剂的一般行为有一个更正确和更可取的表达,以取代众所周知的“一个催化剂不能打乱热力学行为”的简单认识。

(2) 催化反应的选择性,由于反应副产物化学位的活跃变动可以发生显著变化。在某些情况下,甚至有可能改变平行反应的方向,以致最后可生产某些副产品而不再生产原来的目的产物。值得注意的是直到现在,还很少对改变选择性的可能性,或者,甚至对有相同中间化合物的“主”和“副”反应的平行催化过程的方面作过讨论,这样的可能性是从分析整个催化反应中催化中间化合物、产物以及副产物的化学位有真正的稳定值提出来的。显然,上述现象对副产物浓度而言,本质上有一个阈值,这一结论可用图表示(图 10-16)。注意到在图 10-16(a)的情况下,当 $\mu_C > \mu_A$ 时,将会引发副产物 C 向反方向转化,而在图 10-16(b)的情况下,当 $\mu_C > (\mu_{AK} - \mu_K)$ 时,这个反应就会发生,而后一种条件确实要温和一些,因为每一处的 $(\mu_{AK} - \mu_K) < \mu_A$。

这一结论的一个明显的重要性是,它实际上提供了一个更正确的条件,要比从简单平衡热力学对由同一中间化合物发生的许多过程中提供一个方向更为可能。这样的过程可以举包括由小分子(例如,CO_2、CH_4 等)以及碳的大分子烃直接反应等的结焦过程为例。

上述热力学上的耦合分析,在复杂应用中的一个特例是对碳在催化剂上,于甲烷和二氧化碳重整时淀积条件的分析。这样的淀积过程通常都从平行转化的连续过程角度来讨论的:

$$CH_4 + CO_2 \Longrightarrow 2H_2 + 2CO; \quad CH_4 \Longrightarrow C + 2H_2; \quad C + CO_2 \Longrightarrow 2CO$$

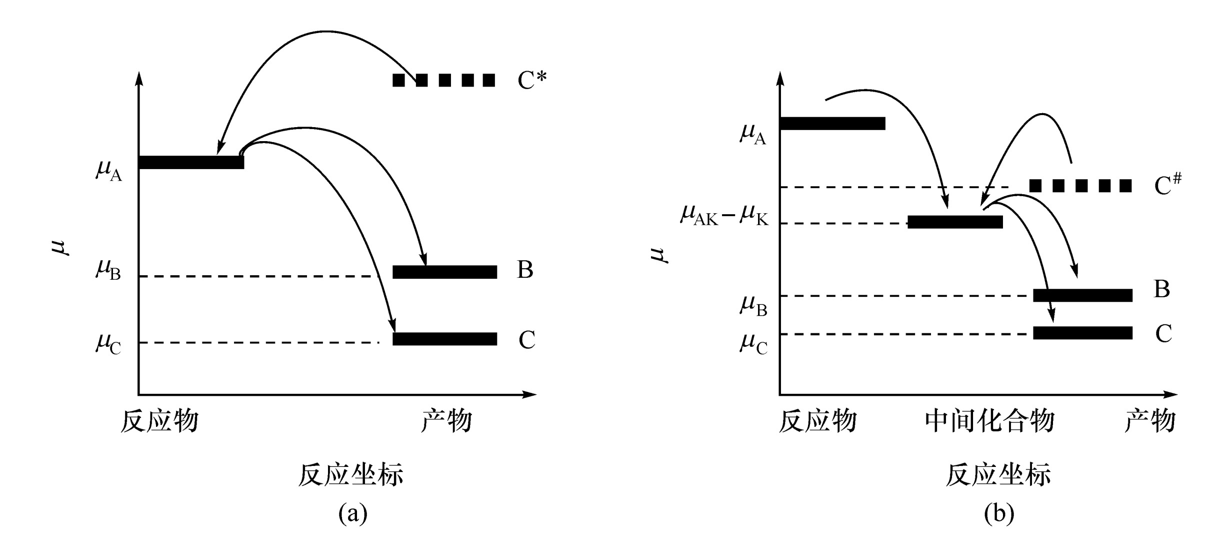


图 10－16　平行反应在无(a)和有(b)共有催化中间化合物时的热力学耦合

在(b)的情况下,网络是可以接受的,标志 C# 表示副反应速率开始改变方向并有利于产生产物 B

先假定反应通过两个内部相关的 C_1 中间化合物 X_1 和 X_2

$$CH_4 + K \xrightarrow{\in_1} X_1 + H_2；\quad X_1 \xrightarrow{\in_2} X_2 + H_2；\quad X_2 \xrightarrow{\in_3} K + C；\quad X_2 + CO \xrightarrow{\in_4} 2CO + K$$

对上述网络进行动力学-热力学接合分析,就可以找出对 X_1 和 X_2 二者在定态情况下结焦的条件：

$$\in_1 \in_2(\underline{n}_C\,\underline{n}^2_{H_2} - \underline{n}_{CH_4}) + (\in_1 \underline{n}_{H_2} + \in_2)\in_4(\underline{n}_C\,\underline{n}_{CO_2}\,\underline{n}^2_{CO}) < 0 \qquad (10-153)$$

这一条件和根据惯常的“平衡热力学”分析获得的两个相应的条件有显著的差别,后者为：$\underline{n}_C\,\underline{n}^2_{H_2} < \underline{n}_{CH_4}$；$\underline{n}_C\,\underline{n}_{CO_2} < \underline{n}^2_{CO}$，这是两个简单的不等量 $\mu_C + 2\mu_{H_2} < \mu_{CH_4}$ 和 $\mu_C + \mu_{CO_2} < 2\mu_{CO}$ 的结果(参见文献[51])。要同时满足后两个条件,比满足由式(10－153)给出的一个条件更加困难。

4. 催化剂的平衡及非平衡再构作用:催化中的耗散结构

催化剂和反应介质相互接触时,催化剂、尤其是表面,不可避免地就会发生变构作用。但是,应该把它分成平衡的和非平衡的两种。第一种再构相当于催化剂和“耦合反应”都在无驱动力的情况下,表面适应反应介质进行的调整,所以就相当于介质的平衡组成;第二种则同时被催化的“耦合反应”的热力学力所驱动。

1) 催化剂的平衡再构作用

平衡再构作用的一个特殊例子是众所周知的金属单晶表面的再构过程。例如在 CO 影响下,Pt(100)的微平面化,或者因 O_2 的影响,Ni(111)晶面上产生氧化物(例如,参见文献[49])等。另外,还有不为大家所熟悉的,近来才观察到的现象,那就是含铜氧化物催化剂在温和条件下用 H_2 还原时,Cu 和 H 原子的可逆迁移过程[52]。含铜氧化物是合成甲醇和相关过程中广泛使用的催化剂,所以是已用许多物理方法研究过的。对该催化剂观察到的特色之一是在起始制得的和在温和条件下使用时的催化剂中,并不存在可检测到的金属铜。但是,在原位高温还原气氛下

操作中研究这类催化剂时，通常都能观察到金属铜。最近通过直接完成的原位方法可以得出结论：上述特色是由于催化剂在反应介质中氢的作用下，发生了可逆再构的缘故。确实，H_2 在温度不十分高的情况下，会使铜离子产生一种从氧化物催化剂体相到表面的可逆迁移，并将这些阳离子还原成超微金属粒子（参见本书第一章图 1-10 和文献[52]）。铜阳离子从晶格消失时将为 H^+ 阳离子反向迁移入体相所补偿。注意到这样的离子迁移过程应归结为平衡再构，因为它不需要出现被催化的反应。

在均相催化中，平衡再构相当于反应中心金属原子为溶剂所平衡以及这些中心原子和反应物产生平衡的配合物。

2）催化剂的非平衡再构作用

这里，对已经很好确定的非平衡再构的例子自然较之对平衡再构的更感兴趣。非平衡再构现象迄今已经讨论过的有以下四类[61]：

（1）定态下的非稳定的催化剂表面——空间的非均一结构。

（2）等温振荡化学反应——随时间的周期性结构（自振荡）。

（3）表面化学波——空间-时间上的周期性结构（自波）。

（4）双稳定结构——Turing 型[62]。

以上在催化过程中自发形成的所谓耗散结构大都和定态下非稳定的催化剂表面有关，涉及远离平衡时催化剂结构的稳定性问题。在远离平衡的条件下，热力学流和力不再是线性变化，但由于在有限空间和时间内，或者就是同时在有限空间和时间内与环境交换能量的关系，体系也有可能重新得到稳定，这就是自然界中普遍存在的自组织现象，Prigogine 把它称为耗散结构[4,6]。

耗散结构的形成是和体系从一个参数迅速转移为另一个参数的体系联系在一起的。和热力学上的相变过程相类比，这种跃变也可以称为动力学上的相变。当下列条件得到满足时，就能观察到耗散结构：①热力学上是关放的；②体系的动态方程是非线性的；③与平衡的偏离超过了临界值；④微观过程是协和（synergistic）进行的。

上面谈到的四种耗散结构已在本书有关章节中做过详细、深入的论述，这里，将仅对催化剂在定态下的稳定性问题作些分析，以便读者对耗散结构的形成、在催化中的作用有较深刻的认识。

谈到催化剂的稳定性，由于反应介质的影响（通过热力学力），非平衡条件下的现象还知道得不多，而最为大家熟悉的，莫过于它在均相催化中所显示的，即在这样的过程中，反应中间化合物的浓度几乎很难和平衡体系中的相同。在更一般的情况下，还能期望发生：①与起始反应物浓度相同的反应混合物的热力学平衡条件下的化学位（浓度）相比，最活性的反应中心（包括中间化合物）会发生化学位（浓度）的减小，而非活性中心的化学位（浓度）反而会有所增大；②催化剂表面会有非平衡的可逆再构作用；③能见到催化剂活性组分中的物质发生相平衡转移；④在催

化剂的表面上，或活性组分内出现“亚稳态”的空间“耗散结构”；⑤在反应中心的真实温度和催化剂颗粒体相和环境温度之间出现差别。

催化物质的定态和相同物质由惯常平衡热力学给出的平衡态有明显差别，譬如催化剂可以处于一种恒定的“亚稳态”（过饱和的、融熔的等）状态，或者，甚至形成空间耗散结构。在这些情况下，可以预料并已通过实验观察到：在由相互共存和相互作用的相形成的催化剂活性组分的相平衡 p-T 图上，共有线会出现位移。已由原位观察到的成这种“亚稳态”的一个例子是以金属，如 Fe、Co、Ni 活性组分的融熔、并与碳形成金属溶液的过程。这种在低温下的融熔过程，最近已在催化无定形碳转化成石墨的过程中观察到（文献[53～54]和本书第一章图 1－7 以及本章图 10－17）。在这些研究中，用原位 TEM 已观察到有一组过渡金属氢氧化物在无定形碳表面于真空下加热时发生转化，这种转化相当于碳熔入形成的超微粒金属中的反应：

$$\alpha\text{-FeOOH},[Co(OH)_2,Ni(OH)_2]\xrightarrow[{[C]}]{300\sim450℃}\text{有缺陷的 }Fe_2O_3,CoO,NiO$$

$$\xrightarrow[{[c]}]{>600℃}(Fe\text{-}C)_{LL},(Co\text{-}C)_{LL},(Ni\text{-}C)_{LL}$$

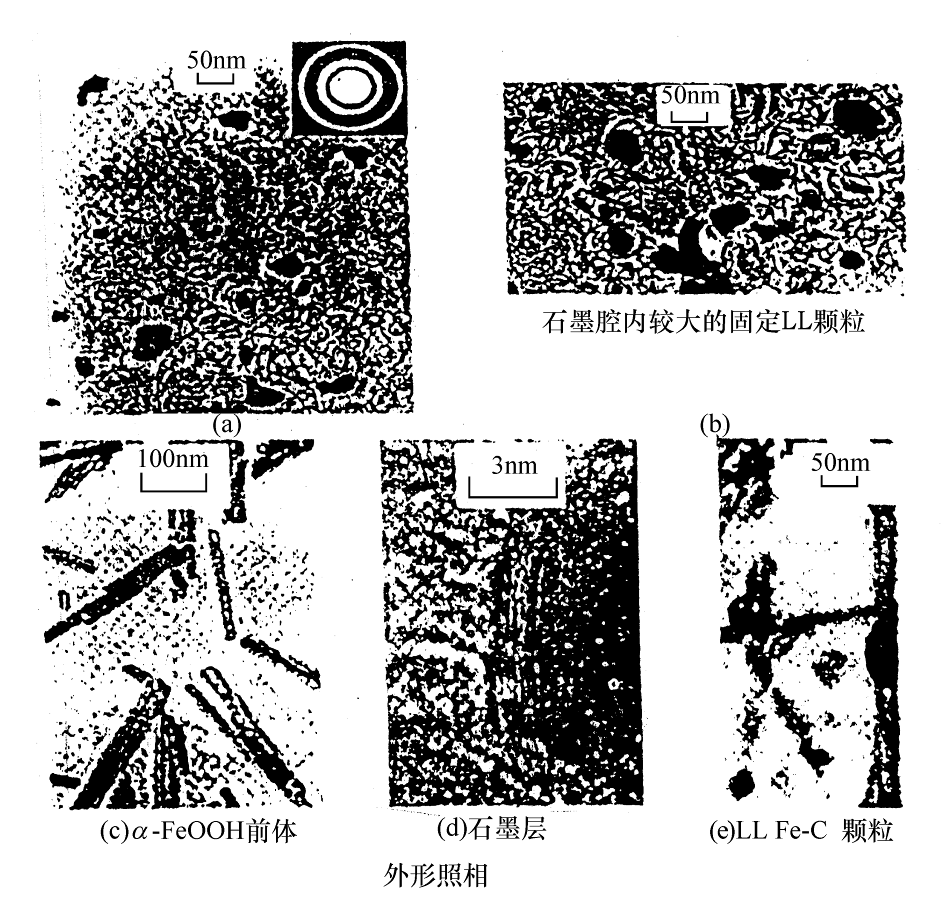


图 10－17　在无定形碳膜上，Fe-C 类液态颗粒和在反应 $C_{Amorp}\xrightarrow{Fe}FeC_{Graph}$ 中生成的石墨条[53,54]

注意：图(a)、图(b)和图(e)是在 600℃时获得的

这种转化中的一个有意义的特色是，形成的小超微粒子（≤30～40 nm），在温度超

过 600℃ 时具有与液体完全相似的行为[参见图 1～7(本书第一章)和图 10－17(a)],而较大的粒子则保持不流动[图 10－17(b)]。

由实验测定的定态的"碳在金属中"的溶液的熔点列于表 10－2 中。看来甚至比已知的碳-金属溶液的低共熔物的温度还要低很多。例如,C－Fe 类液超细粒子的熔点就比 Fe-C 的低共熔物的温度低 500℃。

表 10－2　纯金属和金属-碳低共熔物的熔点(℃)以及由催化剂活性组分形成恒定类液态的融熔温度

金属	纯	和 C 的低共熔物	恒定的类液态
Fe	1539	1145	640
Co	1493	1320	600
Ni	1453	1315	670

根据 Parmon 的看法[55],形成上述类液态颗粒,应被认为是多相催化剂工作中第一次由原位直接观察到的活性中心稳定的定态非平衡过程的例子。所述碳-金属超微粒在无定形碳上的行为特点很容易理解:只要假定在无定形碳石墨化的催化过程中,碳在 Fe、Co、Ni 中形成了"亚稳态"的过饱和溶液就可以了。

首先,注意到反应:$C_{Amorp} \xrightarrow{\text{冶炼}} C_{Graph}$ 是在如图 10－18 所示的行为下发生的。反应是由远大于 RT 的亲和力 $A = -\Delta G \approx 12$ kJ/mol 的碳转化推动的。

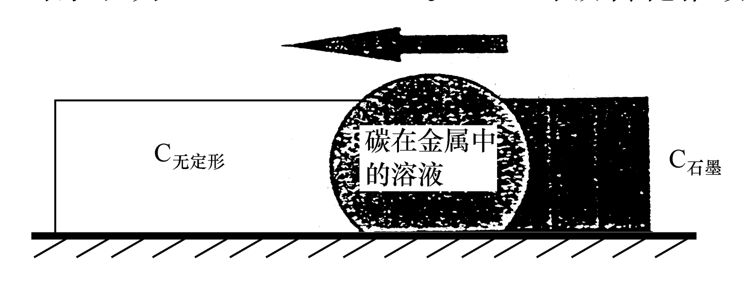


图10－18　具有催化活性的金属超细微粒在无定形碳石墨化时的流化态图

上部箭头表示金属-碳微滴的流动方向

因为石墨化时碳在碳-金属溶液中的化学位 μ_C 的定态值,应该服从下列规则

$$\mu_C(\text{无定形}) > \mu_C(\text{金属中}) > \mu_C(\text{石墨})$$

这样一来,碳在金属中的定态浓度必须比在稳定的低共熔物中的高得多,在后一种情况中,低共熔意味着溶解的是碳和石墨、而不是和能量更高的碳处于平衡之下。当催化石墨化的速率控制步骤是从已熔碳中生成石墨薄片时,金属中已熔碳的浓度应该大大高过金属和石墨接触时的。已熔的活泼碳的浓度,可以从假定和无定形碳处于平衡状态估算出来[55]。

$$[C]_{Amorp} = [C]_{Graph} \exp(-\Delta G/RT) \approx 4[C]_{Graph}$$

式中:[C]——金属溶液中碳的浓度;

ΔG——无定形碳和石墨之间的 Gibbs 自由能的差。

根据 Schroder 关系，很容易估算出溶液所希望的熔点：

$$\ln(1-X_C)=-\Delta_m H/R(1/T-1/T_0)$$

式中：T_0——纯金属的熔点；

T——熔有碳摩尔分数 X_C 的金属-碳的熔点；

$\Delta_m H$——纯金属的熔解热。

因为一般的稳定低共熔物的参数是已知的(图 10－19)，这就可以得到使用中的金属超微粒的熔点降低大小的值，和一般低共熔物的相比，应高达 500～900℃，这正好和原位观察到的值相当。还应该指出的是，除了由于金属粒度和碳的过饱和使熔点有很大的降低效率之外，还至少有两个外加的途径可以影响到催化剂活性组分的熔点：第一个是从众所周知的颗粒大小 γ，具有降低超细微粒熔点的倾向：$T_\gamma=T_\infty \exp(-20V_m/\gamma\Delta_m H)$；第二个是晶核大小 γ' 对引发溶解物质结晶所需的过饱和性的影响：$X_\gamma=X_\infty \exp(2\sigma' V_m/\gamma' RT)$，这里 σ 为表面张力，$V_m$ 为金属的摩尔体积；符号∞则和表面的平整有关。

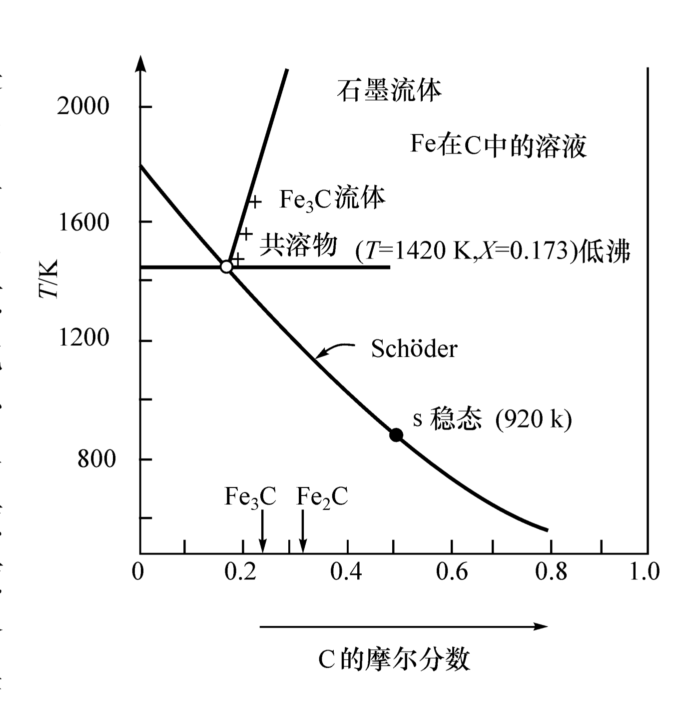


图 10－19　Fe-C 体系在无定形碳发生石墨化时亚稳态相平衡的简单示意图
Fe_3C 和 Fe_2C 表示化学计量的铁的碳化物

近来，从金属和碳的过饱和观点，考虑了在含钴的催化剂上，于 CO 重整时形成碳纳米管的问题[56]：$2CO \xrightarrow{[Co]} C+CO_2$，当在广泛条件下研究这个反应时，可以观察到在过程中有两种不同形貌的石墨微晶形成，这主要取决于金属钴颗粒的直径。含有直径不同(5～5000 nm)的立方相(β)-Co^0 颗粒的样品，在温度高达 800℃的 CO 气流中处理时，用原位热重分析追踪实际处理中发生的过程，处理过的样品用 XRD 和高分辨电镜检测。在增高 CO 气流温度从低至 290℃时，就能观察到 CO 重整生成 CO_2 和元素碳的过程。有三个明显的温度区，①在 300～350℃时，吸附碳原子溶入 Co^0 颗粒中，导致生成高缺陷的 Co^0 颗粒。它们的结构看来是位于立方(β)和六方(α)相之间的钴的中间化合物；②在 350～450℃(最高速率在 420℃)之间出现厚的石墨保护层(所谓的“壳”，在厚度上超过 1nm)覆盖着金属的纳米颗粒；③在 450～750℃的范围内(最高速率在 580～620℃)，反应导致形成外径约 10 nm 和内径为 3 nm 的碳纳米管。这个差别就是元素碳最终转化的本质。

还发现在形成石墨微晶时，因 Co^0 颗粒直径的不同，可以有两种不同的形貌：“蛋壳”石墨相是在相对大的 Co^0 颗粒上、于温度 300～450℃之间形成(这可以使催化剂迅速失活)；在小颗粒上，则形成碳纳米管，但需要较高的温度(图 1－8)。

一个类似于以上给出的简单热力学分析指出[56]：CO 的重整也好像无定形碳石墨化时、金属颗粒流态化那样，通过碳在金属钴中生成过饱和溶液进行。这已有可能指出，在 CO 重整时，碳在金属中的极限浓度取决于生成石墨微晶的最大尺寸，大颗粒钴（直径大约为 25 nm）的行为，很像碳晶化时的大晶核一样，所以它的极限浓度可低至足以使石墨在低温下形成和使活性组分由于碳的屏蔽而失活。对小颗粒来说，溶解碳的极限浓度较高，这样就可以形成呈流态化的碳在金属中的过饱和溶液。这会使钴颗粒的催化作用产生一种戏剧性的变化，以致可以阻止流态活性颗粒失活，结果形成长的纳米管。

对碳以及石墨在金属中的原始类无定形溶液的热力学平衡定量分析，加上对实验数据的分析，提出了如下假定：小的金属颗粒，由于能形成碳的过饱和溶液，具有流化态性质，这不仅可在无定形碳石墨化和 CO 重整时出现，而且还可在低碳烃热裂解时，按照反应：$C_nH_m \xrightarrow[450\sim650^\circ C]{\text{催化剂}} nC\downarrow + \frac{m}{2}H_2\uparrow$ 发生。在上述反应中，有时还伴随生成碳丝(图 10－20)。注意到催化剂的质量在这种稳定的催化过程中，由于生成纯碳丝材料的结果，可以增大约 300 倍[57]。

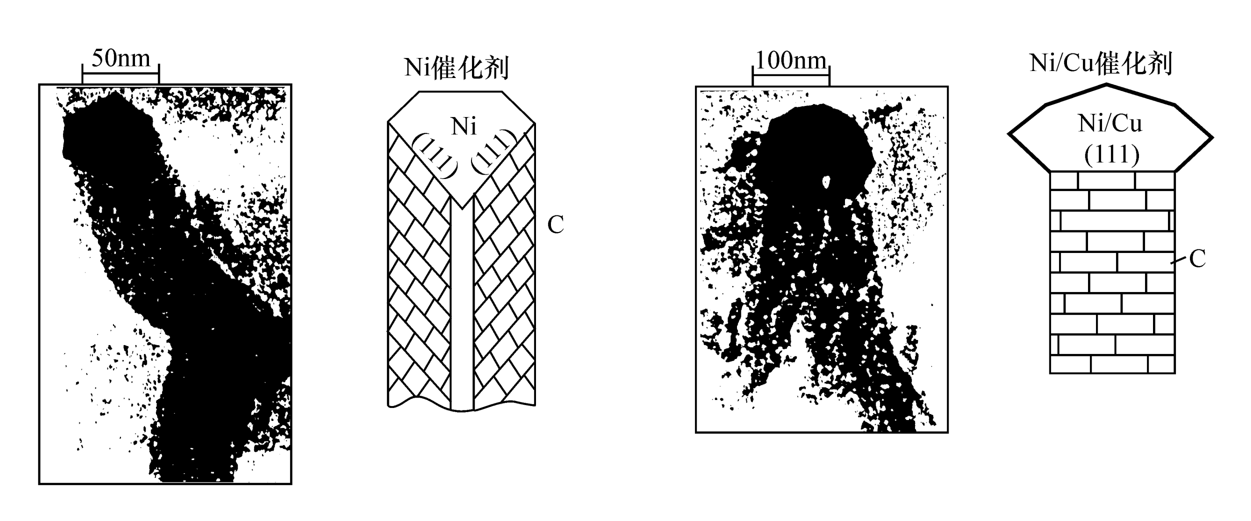


图 10－20 通过反应，CH_4 和低碳烃在中等温度下催化裂解时生成的碳丝(和氢)图[57]

碳在金属中的过饱和溶液的稳定流化态，看来在许多过程中起到了形成碳丝和纳米管的作用(图 10－21)以及在催化活性金属上形成主要由碳原子或别的具有能量的碳颗粒组成的石墨碳沉积。注意一下把观察到的典型的生成碳丝或纳米管的“鱼骨”结构看作石墨晶化时可能的一次跳动的结果就很容易了解了[55]。还可以注意一下碳丝和纳米管的生成，相当于碳以扩散系数 $D \gg 10^{-10}$ cm^2/s 的速率通过活性组分的扩散。这种碳能以这样高的速率经由金属颗粒扩散，也是和金属的流态化一致的。

最近还有人在上述强烈的 CO 重整反应中观察到[56]，在金属钴催化剂的活性组分中有一种空间耗散结构形成。这种亚稳态结构具有由金属钴的不同晶相组成的规则的显微层(图 10－22)，注意到这样的层状物从未在热力学平衡条件下获得

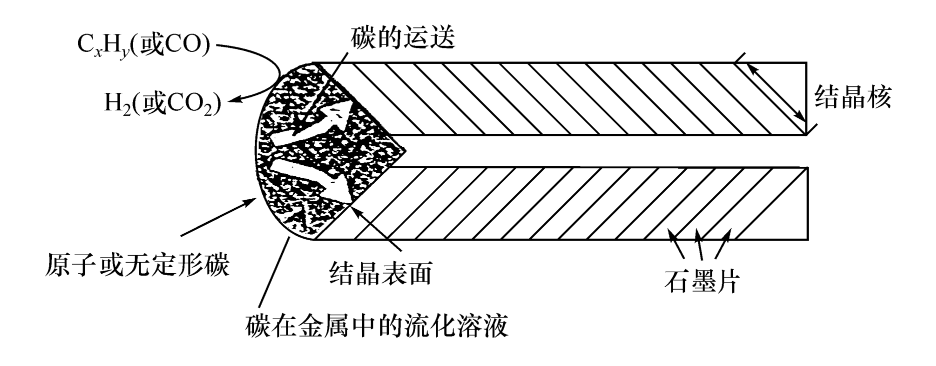
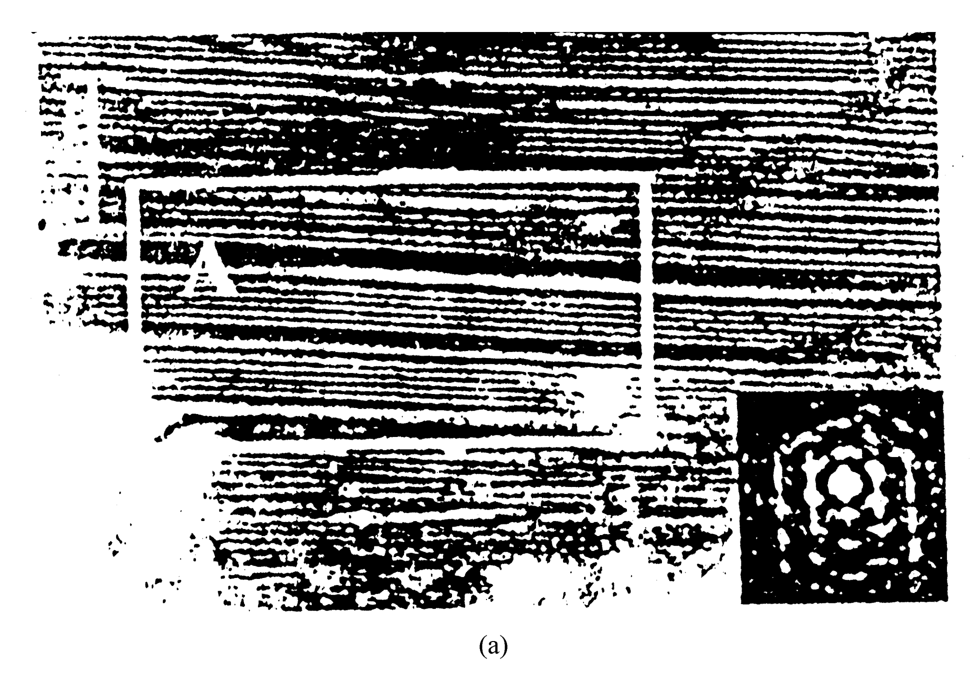
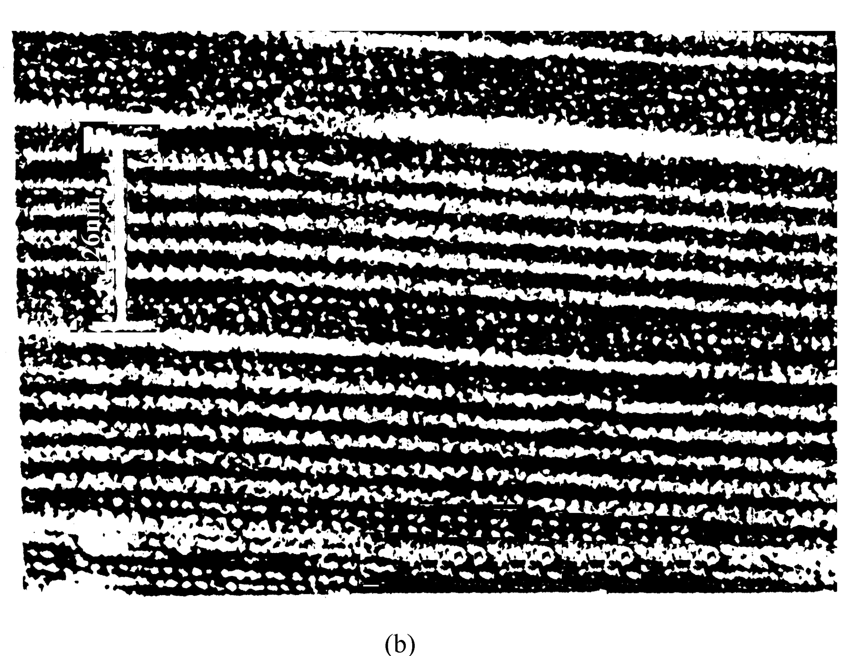


图 10－21　由低碳烃催化裂解或 CO 重整时生成碳丝的可能机理



(a)



(b)

图 10－22　直径＞20Å 的钴颗粒暴露在压力为 1 bar 的 CO 气氛中观察到的规整层状结构
白色区为约 5 原子厚的六方钴薄层；黑色区则为立方钴的薄层。图(b)为图(a)中 A 部分放大了 2 倍

过。它看起来好像和形成的空间耗散结构相似。

3）耗散结构在催化中可能的作用

以下列举一些多相催化中的耗散结构及其在催化中作用的例子。

第一种耗散结构——有序的空间结构。

近来已用X射线衍射和电子衍射等方法进行过广泛研究。最显著的发现看来是有序的吸附层，即在催化和吸附中形成的双维表面相。这一发现导致逐步摒弃吸附作用的统计解释。如果在吸附作用完成单层复覆之前，要经历一系列逐步的双维相转移的话，那么，就需要用吸附的动力学规律来描述。相变乃是催化剂表面上活性中心形成或覆灭最可能的过程。考虑到这些过程的动力学，还需要定性地改变动力学方程。

关于催化剂表面上双维相变的文献已经相当多，综合性的见于文献[86,87]中，但尚需另外专门讨论这个问题。

第二种耗散结构——自振荡。

自振荡在多相催化中早就发现了[88]。1970～1980年间出现了大量这方面的报道[31]，特别是在催化氧化方面。

为了研究多相催化中的自振荡原因，必须在测定催化反应速率的同时，测定表面化合物的生成和分解速率。在多相催化中，有关自振荡的实验数据以及相应的数学模型已有不少综述文章和评论[31,89,90]，其中有不少对反应中实现自振荡提出了解释和相应关系。如表面被覆盖时活化能发生了变化；热动力学机理——过热和冷却；存在两个以上的表面形式时发生多相-均相反应；存在两个不同的相（如氧化和还原）等。

有许多工作支持多相催化中自振荡的双中心和双相模型[91]。例如，Ertl及其同事认为CO在Pt上的自振荡氧化就是由于存在两种活性中心引起的，而且用显像低能电子衍射方法直接测定了表面结构得到了证明。Krylov在室温下研究吸附在$Co_xMg_{1-x}O$（含CoO从0.1%～5%）上的丙烯氧化时，也观察到了不连续的振荡。这被解释为表面上积聚了某种相，例如形成可能较体相$Co_xMg_{1-x}O$更富Co离子的区域。这种簇合物也已为X射线衍射于研究CoO和MgO的固溶体时所证明[92]。只有在再构或自由基O_2^-引发下形成含Co^{3+}—O键的簇之后，才开始在气相中放出反应产物。

在高温下，双维表面相（或者簇）的形成和分解速率将增大，而振荡周期则将缩短，在反应范围内将进入稳定的非周期性系统。但是在低温下则会出现振荡系统，这就可以指出，通过表面上相的再构作用进入催化反应是可能的。

第三类耗散结构——空间-时间上的周期性结构，或者称为“自波”。

空间-时间上的周期性结构也已在和发生自振荡同样的条件下于催化剂的光滑表面上观察到。在Barelko等的工作中[93]，当NH_3在铂线上氧化时，观察到有行波产生。将一小部分铂线催化剂短时间加热，同时在该部分上进行反应，原来的动力学系统（催化剂的低活性状态）将转变为扩散系统（高活性状态），并可同时得

到行波。这里,高活性部分和低活性部分互相交替进行。与此相类似,把一部分铂线冷却将其从扩散系统转变为动力学系统时也同样能获得行波。波可以达到的速率取决于流体中 NH_3 的浓度和铂线的温度。例如当流体中含 50%(体积)NH_3、铂线的温度 T 从开始的 273 K 上升到 573 K 时,波扩展速率可从 0.2 cm/s 增加到 1.3 cm/s。

Ertl 和同事用沿表面扫描的显像低能电子衍射研究 CO 在 Pt(100)晶面上氧化时的速率自振荡时[94]同时观察到了沿表面扩展的自波。图 10-23 示出的是不同时间测得的在线长为 0.6cm 具有(1×1)结构的 Pt(100)晶面上 CO(2×2)结构的衍射线强度变化。所得结果也可用 CO 在相间扩散的相变过程说明。

有些作者认为[95],CO 在 Pt(100)上氧化时,自波乃是自振荡在不同 Pt 晶粒间扩散的基本机理。在 Pt(110)上,根据他们的数据,自振荡同样可以由于出现两个相引起:一个对吸附 O_2 具有更高的活性;另一个则不太活性。然而,这些相之间的差别并不像 Pt(100)的那么大。因此,在 Pt(110)晶面上同步发生自振荡可能是经由气相进行的。

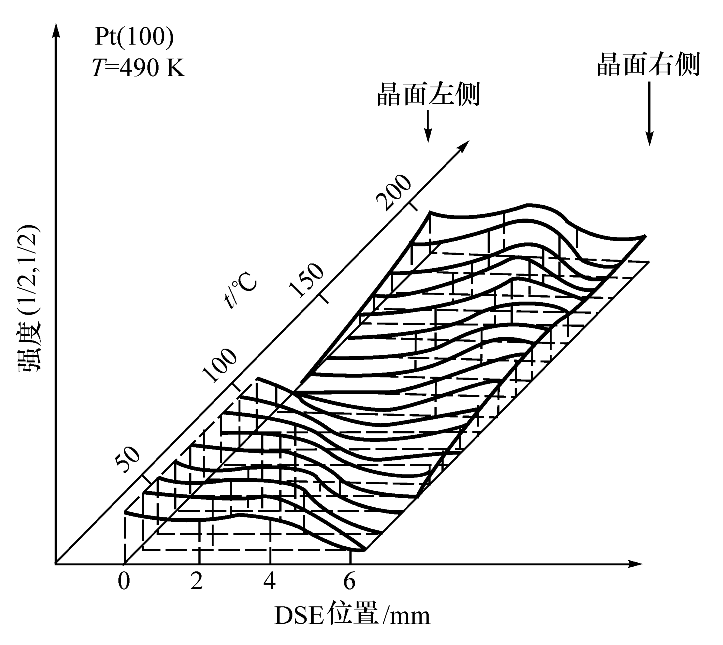


图 10-23 在 CO 氧化的速率自振荡情况下 Pt(110)上具有(2×2)结构的 CO 的低能电子衍射线的强度变化[94]

第四种耗散结构——和同一参数相对应的两个稳定的,但又能突然转变的体系。

该耗散结构也早已在多相催化中为大家所熟悉。在 Davis 的工作中[96]曾经研究过 H_2、CO 和烃类在铂上氧化的临界现象。

Frank-Kamenetskii[97]认为,这种现象是和达到一定温度时,反应速率突然提高,也就是说和由于 Pt 表面的自动过热,使反应转入扩散状态有关。从那时起,在很长时间内,用热机理说明临界现象占据了绝对优势。然而,进一步研究指出还存在非热原因的可能。H_2 在 Pt、Pd 和 Ni 上氧化时,观察到当反应物浓度变化不大

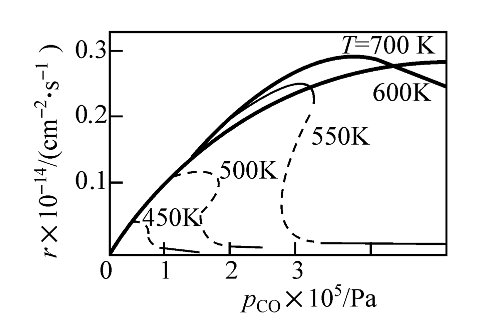


图 10－24　不同温度下 CO 在 Pt 上氧化时过程的稳定速率与 CO 分压的关系
点表示不稳定状态

时，稳定的氧化速率都能产生明显的变化[98]。在文献[99]中，认为这种变化和反应活化能随覆盖度变化有关。后来为了说明 CO 在 Pt 上氧化时的类似现象提出了一个模型[99]，即假定发生了吸附和碰撞相竞争的机理。图 10－24 示出了与此模型相对应的结果。这里，用不同温度下过程的稳定速率和 CO 压力的关系表示了出来。两种稳定状态相应于 CO 低分压 p_{CO} 时，表面主要为 CO 所覆盖，随着 p_{CO} 的提高，发生了第一个状态——更有活性的系统，突然变为第二个状态——低活性的系统。

以后在许多催化实验中也观察到这种临界现象：如 Madix 等[100]在研究 HCOOH 在 Ni(110)上分解时观察到的“催化爆炸”以及 Barelko、Kur'ngko 和 Merzhannov[93]在研究氨在细铂线上氧化时也发现过这种临界现象等。在氧化物催化剂上，例如 Krylov 和 Antekal 等用量热法研究丙烯在负载型催化剂 MoO_3/MgO 上氧化时[101]，也观察到这种临界现象。

图 10－25 给出了 473 K(曲线 1)时氧的吸附热和在 3% MoO_3/MgO 催化剂表面上覆盖度的关系。随着覆盖度的增加，吸附热可从 300kJ/mol 下降到85kJ/mol，同时，最后那部分 O_2 吸附时需要明显的活化能。如顺磁方法所示，在吸附热为 80～100 kJ/mol 时有离子自由基 O_2^- 出现。在 C_3H_6 和 O_2 同时吸附时，丙烯并不吸附也不反应。这可以继续到氧的吸附热不低于 150 kJ/mol，在该点上丙烯才开始和氧反应，而且反应热立即上升(曲线 2)。同时，需要大大超过氧单独吸附的热量。可见，丙烯只在催化剂表面上有弱结合的分子氧时(O_2^-，也可能是 O_2^{-2})才开始氧化。还不完全清楚的是这样的氧对接着的丙烯氧化起诱导作用呢？还是为完成表面再构和形成更活性的表面相起引发作用呢？根据以上氧吸附时需要约 45 kJ/mol 活化能的事实，宁可采用第二个假定，因为对表面再构是需要活化能的。

丙烯的进一步氧化是在强结合氧参与下进行的，例如，C_3H_6 氧化时先生成 CO，以后才开始和更强结合的，显然是原子态氧迅速反应(吸附热为 250～300 kJ/mol)

$$C_3H_6 + O_{2ads} \longrightarrow X; \quad X + O_{2ads} \longrightarrow CO + H_2O$$

$$CO + O_{ads} \longrightarrow CO_2$$

式中：X——中间化合物。

在催化中生成耗散结构，自振荡以及自波，稳定的多样性——这些都是催化中的非平衡性在宏观水平上的表现，观察到的类似现象的数目与日俱增，说明这在催化中已是一个普遍的现象。

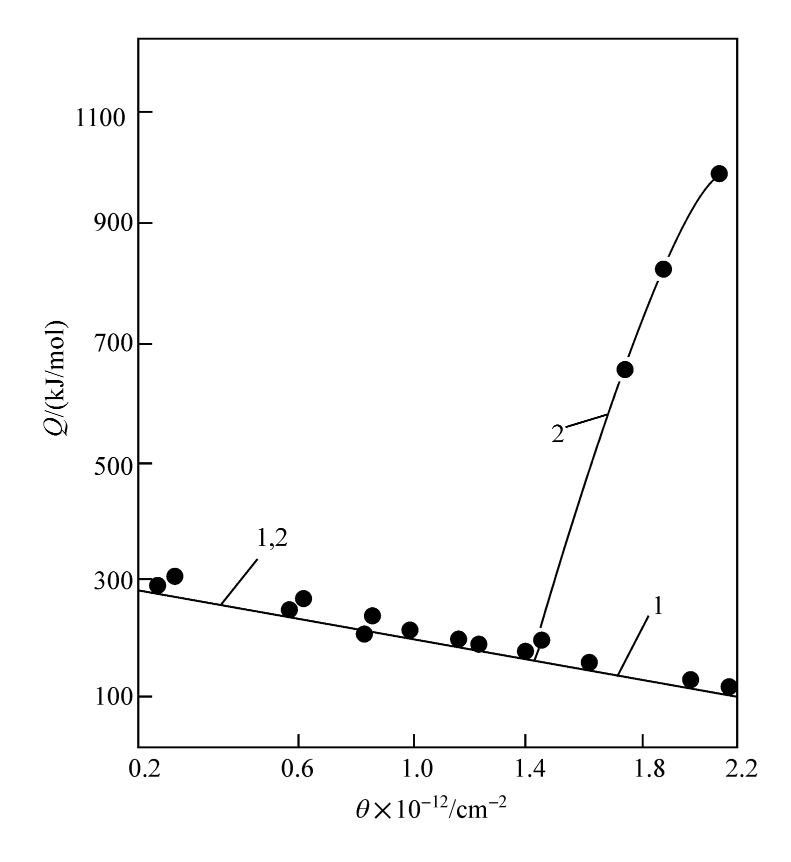


图 10－25　473 K 时，氧(曲线 1)和 O_2＋C_2H_6(曲线 2)在 3% MoO_3/MgO 催化剂上的微分吸附热和表面覆盖度的关系[53]

5. 结论和展望

通过以上对多相催化中非平衡过程的扼要介绍和分析、讨论，可以看出，非平衡态热力学在创建多相催化的物理化学背景方面所能起的作用，事实上要比平衡态热力学，或者简单地说，较之 Boreskov 等规则，或者“在催化剂存在下不改变热力学平衡”这一传统概念所能给出的更能采纳和更有意义。

直至今天，非平衡的定态催化剂，不管是稳定的还是不稳定的，许多热力学上可能的特色，还不断地从原位研究的实验中涌现。但是，对这些在原位研究中观察到的现象，要做出系统的热力学上的概括还常常很不满意。这种对自然现象做一般解释和展望的方法，看来动力学-热力学接合分析是一个重要的途径。这是因为这种分析方法为动力学方程提供了“热力学形式”，使利用催化中间化合物化学位的实际值变得比较容易；通过这种分析，可以肯定发生催化过程至关重要的折合速率常数 $\in_{ij}$ 的值，这一参数不仅包含不同催化中间化合物之间过渡态的性质，而且还决定着催化中间化合物化学位的固定值。因此可以希望，为了以后能发展一个成功的催化作用理论，重要的步骤看来是要对可能的(典型的)催化过渡态，即在内部驱动力的作用下进行单分子展开的“反应物-反应中心”复合物进行系统的和展开的分析。

另外，研究影响或“可控状态”的可能性以及预测催化反应中心由于形成稳定的中间化合物的“可逆减活”等也十分重要。对可能的过渡复合物进行这种系统的和结构上的热力学分析，看来还是进一步推动由量子化学支持的一般催化理论的

重要工具。此外,尚有一些催化中的一般性问题,它们在非平衡态热力学范围内至少也必须部分地获得解决。例如,控制表面再构的动态学以及消除发生这一过程活化能垒的主要推动力的特殊本质是怎样的?希望出现可逆的表面再构作用的情况又是怎样的?再构的主要推动力只是一种简单的"平衡"热力学本质(例如,在表面原子和某些反应物之间建立起了强的复合物,就像均相催化中某些贵金属和配体,例如 CO 分子那样)?或者,还同时依赖于动态情况和被催化反应的亲和力两者有关?这都希望在不久的将来,在回答催化中这样和那样的一般性问题时,能够得到明确的答复。

参 考 文 献

[1] 李如生.非平稳态热力学和耗散结构,北京:清华大学出版社,1986

[2] 王竹溪. 热力学. 北京:高等教育出版社,1955

[3] Prigogine I. Introduction to Thermodynamis of Irreversible Processes. 3rd Ed. New York: Interscience Pub, 1957

[4] Prigogine I. From Being To Becoming. Freeman W H, Comp San Francisco, 1980

[5] Glansdorf P, Prigogine I. Thermodynamics Theory of Structure. Stability, and Fluctuation. New York: Wiley-Interscience, 1971

[6] Nicolis G, Prigogine I. Self Organization in Non-Equilibrium System. New York: Wiley, 1977

[7] Scorer R. Clouds of the Word. Lothian Pub Co Melbourne, 1972

[8] Guy B, Conyir rend. Acad. Sci. Paris., 1981 T292 Serie II-413.

[9] Mcbirney A R, Noyes R M. J Petro, 1979, 20:487

[10] Spitz E L, Hirschfelder J O. J Chem Phys, 1951, 19:215

[11] Stern K H. Chem Rev, 1954, 54:79

[12] Chandrasekhar S. Hydrodynamics and Hydromagnetic Stability. Oxford: Clarendon Press, 1961

[13] Velarde M G, Normand C. Sci Amer, 1930, 243:93

[14] Haken H. Synergestics. 2nd Ed. Berlin: Springer-Verlag, 1978

[15] Belusov B P. Collection of References on Innovation of Mediciens. Mediciene, 1958 (in Russian)

[16] Nicolis G, Portnow J. Chem Rev, 1973, 73:365

[17] Epstein I R et al. Sci Amer, 1983, 248(3):96

[18] Zhabotinsky A M. Dokl AN USSR, 1964, 157:392 (in Russian)

[19] Noyes R M. Ber Bunsenges Phys Chem, 1980, 84:295

[20] Zhabotinsky A M. ibid, 1980, 84:303

[21] Reichl L E, Schieve W E. Instability Bifurcation and Fluctuation in Chem Systems. Austin: O T Press, 1982

[22] Bray W C. J Amer Chem Soc, 1921, 43:1262

[23] Schrodinger E. What is Life. London: Cambridge U P, 1945

[24] 高安秀树. 分数维. 沙步明等译. 北京:地震出版社, 1989

[25] 朗道,栗沸席兹. 统计物理学. 杨训恺译. 北京:人民出版社, 1964

[26] Tolman R C. The Principles of Statistical Mechanics. Oxford: Oxford University Press, 1958

[27] Prigogine I. Acad Roy Belg Bull Class Sci, 1945, 31:600

[28] 中山大学数学力学系. 常微分方程. 北京:人民教育出版社,1979

[29] Glandsdorf P, Prigogine I. Physica, 1954, 20:773; 1964, 30:351
[30] Keizer J. Statistical Thermodynamics of Non-Equilibrium Processes. New York: Springer, 1987
[31] Imbihl R, Ertl G. Chem Rev, 1995, 95:697
[32] Gorodetskij V V, Lautebach H H, Rotermund H H et al. Nature, 1994, 370:276
[33] Shitz E, Hartman N, Kevrekidis Y et al. Farad Disc, 1996, 105:47
[34] Mertens F, Schwegmann S, Imbihl R. J Chem Phys, 1997, 106:4319
[35] Khrustova N, Michailov A S, Imbihl R. ibid, 1997, 107:2096
[36] Prigogine I, Defay R. Chemical Thermodynamics. London: Longmans Green, 1954
[37] Prigogine I, Lefever R. Adv Chem Phys, 1975, 29:1
[38] Mills I, Cvitas T, Homann K et al. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Oxford: Blackwell, 1993, 40
[39] Okunev A G, Parmon V N. Kinet Katal, 1997, 38:544 (in Russian)
[40] Horiuti J, Nakamura T. Z Phys Chem NF, 1957, 11:538
[41] Boreskov G K. Heterog Catalysis. Moscow: Nauk, 1988 (in Russian)
[42] Van Rysselberghe P. J Chem Phys, 1958, 29:640
[43] Wei J. ibid, 1962, 36:1578
[44] Wei J. Prater Adv Catal, 1962, 13: 204
[45] Bowen R M. ibid, 1968, 49:1623
[46] Feinberg M. Arch Rational Mech Anal, 1972, 46:1
[47] Yelokhin V I, Yablonskij G S. in: Perspectives in Catalysis. Thomas J M, Zamaraeb K I eds. Oxford: IUPAC/Blackwell, 1991, p.191
[48] Chasin A A, Jur'eva T M, Pamon V N, Dokl AN. 1999, 367 (3): 367～370; ibid, 1999, 368(4): 503～506
[49] Somorjai G A. Surface Chemistry and Catalysis. New York: Wiley, 1994
[50] Parmon V N, Oknev A G. Kinet Katal, 1999, 40: 1～6
[51] Winter Madsen S E L, Bak Hansen J H. Restrup-Nilsen in Preprint of the 2nd Intern Plant Operations and Design Conferences. 10～13 March 1997, Texas: Housten TX AIChE, 1997, 596
[52] Makarova O V, Yurieva T M, Kustova G N et al. Kinet Katal, 1993, 34: 81; 1994, 35: 406 (in Russian)
[53] Krivorachko O P, Zakovskij V I. Kinet Katal, 1998, 39: 607～617(in Russian)
[54] Krivorachko O P, Zakovskij V I, Zamaraev K I. Dokl RAN, 1993, 329(6): 744 (in Russian)
[55] Parmon V N. Catal Lett, 1997, 42:195
[56] Khassin A A, Yurieva T M, Zaikovskij V I et al. React Kinet Catal Lett, 1998, 64(1): 63～71
[57] Likholobov V A, Fenelonov V B et al. Ibid, 1995, 54:381
[58] Moore W J. Physical Chemistry. 5th Ed. London: Longman, 1972
[59] Katchalsky A, Curran P F. Non-Equilibrium Thermodynamics in Biophysics. Cambridge: Harvard University, 1965
[60] Dumesic J A. J Catal, 1999, 185: 496～505
[61] Ebling V. Structure Formation During Irreversible Processes. Moscow: Mir, 1979, 271
[62] Murry J D. Mathmatical Biology. Berlin: Springer, 1990
[63] Parmon V N. Catalysis Today, 1999, 51: 535～546
[64] Semenov N N. About Some Problems of Chemical Kinetics and Reaction Activity. Isdat-AN, 1958, 415～420(in Russian)

[65] Dowden D A. Catalysis. Vol.3. Kemball C, Dowden O A eds. London: The Chemical Soc, 1980, 137
[66] Batist P A, Kapterjns C J, Lippens B C et al. J Catal, 1967, 7: 33
[67] Temkin M I. Adv Catal Relat Subj, 1979, 28: 173～291
[68] Kemball C. Discuss Faraday Soc, 1966, 41:190
[69] Bodenstein M, Lind S C. Z Phys Chem, 1907, 57: 168
[70] Tamaru K. Dynamic Heteroheneous Catalysis. New York: Acad Press, 1978, 30
[71] Shindo H, Egava C, Onishi T et al. Farad Trans, I, 1980, 76: 280
[72] Boudart M, Egava C, Oyama S T et al. J Chem Phys, 1981, 78: 987
[73] Sinfelt J H, Hurwitz H, Shulman R A. J Phys Chem, 1960, 64: 1559
[74] Boudart M. Ind Eng Chem Foundamental, 1986, 25(1): 70～92
[75] Prigogine I, Guter P, Herbo C. J Phys Coll Chem, 1948, 52(2): 321～342
[76] Hall Denver G Z. Phys Chem (Frankfurt am Main), 1982, 129: 109
[77] Eyring H, Eyring E M. Modern Chem Kinetics. New York: Reindold, 1963
[78] Eyring H. J Chem Phys, 1935, 3:167
[79] Horiuti J, Ann N Y. Acad Sci, 1973, 213:5
[80] de Donder T. L' Affinte. Paris: Gauthier-Villers, 1927
[81] Boudart M. J Phys Chem, 1983, 87:2786
[82] Dumestic J A, Rudd D F, Aparicio L M et al. In: The Microkinetics of Heterog Catalysis. Washington D C: Amer Chem Soc, 1993
[83] Helstein W L, Boudart M. J Phys Chem, 1997, B101:9991
[84] Cortright R D, Dumestic J A. Adv Catal, 1999, 46: 161～264
[85] Campbell C T. Topics Catal, 1994, 1:353
[86] Somoijai G A, Van Hove M A. Absorbed Monolayer on Solid Surface. Ser. Structure and Bonding. Springer: Berlin-Heidenberg, 1979,58:146
[87] Ertl G, Kuppers J. Low Energy Electron and Surface Chemistry. Weilheim: VCH Verlag, 1985,374
[88] Pisazhevskii L V. Selected Papers in the Field of Catalysis. Kiev AH YSSR, (in Russian)
[89] Slinko M M, Slinko M G. Chem Rev, 1980,49: 561～594(in Russian)
[90] Dumot M, Dagannier F. Surf Sci, 1979,80(2): 394～420
[91] Ertl G, Norton P, Rustig R. Phys Rev Lett, 1982,49(2): 171～177
[92] Keverekidis L, Schmidt L P, Aris R. Reports AH USSR Ser Chem, 1984, 32(1): 151～167
[93] Barelko V V, Kur'ngko I I, Merzhannov I G. Dokl AHUSSR,1976,229(4): 898; Kinet Katal, 1976,17(3): 683～690
[94] Cox M P, Ertl G, Inbihl R. Phys Rev Lett, 1985,54(15): 1725～1730
[95] Eiswirth M, Moller P, Wetzel K et al. J Chem Phys, 1989,90(1): 510～521
[96] Davis W. Phil Mag, 1974,17(2): 283～290
[97] Frank-Kamenetskjii A A. Diffusion and heat Trabsfer in Chemical Kinetics. M-L Science, 1967, 491
[98] Slinko M G, Beskov V S, Aubjagan N A. Dokl AHUSSR,1972,204(6): 1174～1177
[99] Jabloiskii G S, Vyskov V I, Elochin V N. Kinetics of Model Reaction of Heterogeneous Catalysis. New Siberia Science, 1984, 251
[100] Madix R J, Falcener J, McCarty J. J Catal, 1974,31(2): 320～340
[101] Proceeding of Soviet Union Conference on Heterogeneous Catalytic Reactions. Moscow: 9～13 Sep. 1970, Priprint

附　　录

一、基础常数和转换因子

1. 基础常数

附表 1　基础常数

量	符　号	数　值	单　位
Boltzmann 常量	k_B	$1.380\ 66\times10^{-23}$	J/K
Planck 常量	h	$6.626\ 08\times10^{-34}$	J·s
	$\hbar=h/2\pi$	$1.054\ 57\times10^{-34}$	J·s
Avogadro 常数	N_A	$6.022\ 14\times10^{23}$	mol^{-1}
Bohr 半径	a_0	$5.291\ 77\times10^{-11}$	m
Rydberg 常数	R_∞	$1.097\ 37\times10^{5}$	cm^{-1}
光速	c	$2.997\ 924\ 58\times10^{8}$	m/s
基本电荷	e	$1.602\ 176\times10^{-19}$	C
摩尔气体常量	$R=N_A K_B$	8.314 51	J/(mol·K)
原子质量	u	$1.660\ 54\times10^{-27}$	kg
电子质量	m_e	$9.109\ 39\times10^{-31}$	kg
质子质量	m_p	$1.672\ 62\times10^{-27}$	kg
牛顿质量	m_n	$1.674\ 93\times10^{-27}$	kg

数据来源：Peter J. Mohr and Barry N Taylor. The foundamental physical constant. Physics Today, 2000, 53(8): BG6。

2. 转换因子

附表 2　能量转换因子

1 eV	$1.602\ 176\times10^{-19}$ J
1 eV/hc	8065.5 cm^{-1}
1 meV/hc	8.0655 cm^{-1}
1 eV/颗粒	96.485 kJ/mol
1 kcal/mol	4.164 kJ/mol

附表 3　热能转换因子

热　能	4 K	77 K	398 K
RT/(kJ/mol)	0.03254	0.6264	2.424
$k_B T$/meV	0.3447	6.635	25.68
$k_B T$/(hc/cm)	2.780	53.52	207.1

附表 4 压力转换因子

1 atm	101 325 Pa
1 atm	1013.25 mbar
1 atm	760 Torr
1 bar	10^5 Pa
1 Torr	1.3332 mbar
1 Torr	133.32 Pa

附表 5 暴露单位

Langmuir：L

1 L $=1\times10^{-6}$ Torrs

$=1.3332\times10^{-6}$ mbar

$=1.3332\times10^{-4}$ Pa

二、常用数学表示式

$E=(n+1/2)\hbar\omega_0$	谐振子能级
$E_K=1/2mv^2$	动能
$f(E)=\{\exp[(E-\mu)/k_B T]+1\}^{-1}$	Firmi-Dirac 分布
$f(v)=4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2\exp(-Mv^2/2RT)$	Maxwell-速率分布
$k=A\exp(E_a/RT)$	Arrhenius 公式
$[n(\omega,T)]=[\exp(\hbar\omega/k_B T)-1]^{-1}$	Planck 分布
$N_{vib}=N\exp(-E/k_B T)$ $=N\exp[-hcG_0(v)/k_B T]$	振动 Maxwell-Boltzmann 分布
$N_{rot}=N_{vib}(hcB_v/k_B T)(2J+1)\exp(-E_j/k_B T)$	转动 Maxwell-Boltzmann 分布
$q=\sum_{i=1}^{\infty}g_i\exp(-E_i/k_B T)$	通用配分函数
$q_{trans.}=\prod_i[(2\pi mk_B T)^{1/2}/h]$	平移配分函数
$q_{rot.}=8\pi^2 Ik_B T/\sigma h^2$	转动配分函数,线性分子
$q_{rot.}=[8\pi^2(8\pi^2 I_A I_B I_C)^{1/2}(k_B T)^{3/2}]/\sigma h^3$	转动配分函数,非线性分子
$q_{vib}=\prod_i[1-\exp(hv_i/k_B T)]^{-1}$	振动配分函数
$(x^2)^{1/2}=(4Dt)^{1/2}$ $=[(4D_0/A)\exp(E_{ads}-E_{dif})/RT]^{1/2}$	均匀双维位能面上的均方位移
$\partial C_i/\partial t=F_i(\lambda,C)+D_i\partial^2 C_i/\partial^2 X^2$	反应-扩散过程的微分方程
$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$	Gibbs 自由能变化的定义
$\lambda=h/mv=h/p$	de Broglie 关系式
$\mu=m_1 m_2/(m_1+m_2)$	折合质量
$\theta=p/p+p_0(T)$	分子吸附的 Langmuir 等温线
$p_o(T)=(2\pi k_B T/h^2)^{3/2}k_B T\exp(-q_{ads}/k_B T)$	的热力学表示式
$\theta=pK/(1+pK)$	分子吸附的 Langmuir 等温线
$K=k_{ads}/k_{des}$	的动力学表示式

$\underline{A}=-\sum \upsilon_i\mu_i$	de Donder 反应亲和力
$r_i/r_{-i}=\exp(\underline{A}/RT)$	动力学-热力学接合关系
$r_{i,j}=\in_{i,j}(n_i-n_j)$	同上,以热力学冲击表示
$\in_{i,j}=(k_B T/h)\exp(-\Delta G_{i,j}^{\ominus\neq}/RT)$	折合速率
$=k_{i,j}\exp(\mu^{\ominus}/RT)$	

三、英文缩写词汇

1. 按大写字母排列

[A]	组分 A 的浓度
$\underline{A}_{i,j}$	反应亲和力
1D,2D,3D	一维、二维和三维
2PPE	双光子光发射
Ⅱ～Ⅵ	分别由周期表Ⅱ族和Ⅵ族元素组成的半导体化合物
AES	Auger 电子能谱
AFM	原子力显微镜,同 SEM
AO	原子轨道
BET	Brunuar-Emmett-Teller(等温线)
CA'S	网络自动机
CGL	复杂的 Ginzberg-Landau 方程
CI	构型相互作用
CITS	恒电流隧道显微镜
CIST	惯用过渡态理论
CPU	中央处理单元
CSAS	组合散射活化光谱
CSTR	连续搅拌槽式反应器
DFT	密度泛函理论
DRIFTS	漫散射 Fourier 变换红外光谱
DSE	慢电子衍射
EBTF	电子束诱导荧光
ESR	顺磁共振波谱
ESCA	化学分析电子能谱,同 XPS
EXAFS	外延 X 射线吸收精细结构
FEM	场电子显微镜

FET	场发射尖端
FEY	光电倍增管,光电放大器
FIM	场离子显微镜
FTIR	Fourier 变换红外光谱
FWHM	半最高处的总宽
GC-MC	色谱-质谱联用
HA	热原子(反应机理)
HC	烃类
HCP	六方紧密堆积
HOMO	最高占有分子轨道
HREELS	高分辨电子能量损失光谱
IR	红外光谱
IRC	红外化学发光
κ	动态校正因子
K-Cell	Knudsen 池
LAS	激光吸收光谱
LB	Langmuir-Blodgett 单分子层
LE	Lyapunov 指数
LEED	低能电子衍射
LEEM	光发射电子显微镜
LIF	激光诱导荧光
LL	类液态
LMR	激光磁共振
LUMO	最低未占有分子轨道
MARI	最富反应中间化合物
MEM	镜面电子显微镜
ML	单分子层
MO	分子轨道
MPI	多光子离子化
MPPE	多光子光发射
MR	测定弛豫
ODE'S	常微分方程组
PEEM	光发射电子显微镜
PDE'S	偏微分方程组
PES	位能面

POD 正交分解
PSTM 光扫描隧道显微镜
QMS 四极质谱仪
RAIRS 反射吸收红外光谱
R-D 化学反应-扩散过程
RDS 速率控制过程
REM 发射电话显微镜
SCA 催化剂比活性
SCE 行学能的增强作用
SDSO 单态氧的表面减活
SEM 扫描电镜
SEMW 表面电磁波
SERS 增强 Raman 光谱
SMSI 载体-金属强相互作用力
STM 扫描隧道显微镜
TDS 热脱附谱
TEM 透射电子显微镜
TFMA 三氟甲基苯胺
TFMNB 三氟甲基硝基苯
TOF 转化频率
TPD 程序升温脱附,同 TDS
TPRS 程序升温反应谱
TS 过渡态
TST 过渡态理论
UHV 超高真空(压力范围低于 10^{-8} Torr～10^{-6} Pa)
UPS 紫外光电子能谱
XPS X 射线光电子能谱
$X_{RC,I}$ 速率控制度

2. 按小写字母排列

ads 吸附
b 体相
bcc 体心立方
des 脱附
dif 扩散

e^-	电子
fcc	面心立方
h^+	空穴
n_i	热力学冲击
rot	转动
s	表面
trans	平(移)动
vib	振动

索　引

力函数　123
三层构型　139
小晶面化　345
飞行时间质谱　107,145,172,174
马氏体　304
大气光带　233
化学能的增强　186
化学波　121,353,360,379
化学振荡　324
化学活化　91
化学激光　178
化学键　53
化学计量数　17,407,411
化学扰动　357
双声子　274
双稳定性　327,339,361
方法
　从头算起自洽场　55
　分子轨道　54
　光离子　234
　固态电位　118
　原子嵌入　55
　射流　115,202
　椭圆光度　118
分散方程　329
分形维数　364
分子束　102,145
内前体　254
反应网络　66
反应亲和力　93,392
反应序列　67
反供与　59
反铁磁体　304
不可逆过程　374,392
介电常数　211
无发光过程　282
无向量敏感度　72
预吸附态　254
火山形曲线　20
反混反应器　124
反应进度　393
加层结构　339
生长动力学　342
本征函数　270
本征半导体　210
发光衰减　200
外前体　254
四极转移　211
对称性破缺不稳定性　392
平动冷却　145
平面波　361
电子-空穴对　151,155
电子离域　59
正弦振荡　123
占有变形振动　150
目标花样　353
红荧烯　175
红外热谱　354
多向量表面(位能面)　67
多峰　338
多稳定性　339
多轨道体系　137
多普勒加宽　113
多光子离子化　112,151
机理
　反冲　105
　分支链反应　186,197,406
　外壁减活　244

共轭隧道 109
同步 337,353,426
吸附声子性减活 154,246
交换 245,221,281
极化 285
极化 289
余辉 227
制动转子 150
鱼叉 105
俘获-脱附 154
耗散 252
振荡 243
旁观者剥离 105
能带 289
偶极-偶极宽化 274
锤子 160
隧道 160,260,289
黏着-碰撞 244
FKL(B-E 反应) 333
GTE(B-E 反应) 333
有序-无序 59
有效压力(虚压) 409
动力学耦合 16,65,409
动态位错 357
动量流 383
动力学参数 72,416
动力学-热力学接合分析 412
低指数 341
低维 355
低共熔物 431
共价半导体 281
共振缺陷 217
自组织现象 377,380,430
自波 290,436
自抑制 424
自相关函数 365
自旋轨道能级温度 150
负离子 60,109
负熵流 380
行波 436
弛豫 10,45,200,280
弛豫转移 271
弛豫时间 263,280
再构作用 6,342
阶梯 122
导带 281
亚稳态 314,399,431
杂化轨道 59
交叉分子束 43
各向异性扩散 323,360
各向同性 354,385
阶联式 109
阶联式电子振动 109
刚性散射 145
扩散制动 101
色谱系统 308
迁移模元 268
过饱和 9,430
系综 79
束法 102
声频声子 166
吸引体(子) 325,329,366
吸附质 51
吸附原子 74,82
吸附系数 24
吸附帮助脱附 128
吸附发光 283
近原子分辨 119
近表面层 280,284,287
局域熵 70
局域浓度 259
形式动力学 264
初始原理量子化学 54
折合质量 102
折合速率常数 413,424
序贯筛选 66
灵敏度 416
还原消除 1

位能垒　413
圆盘断流器　106
圆盘选择器　107
场诱导　288
空间-时间　430,436
空位　309,338,351,407
空间-瞬时花样　121,322,353
空间均匀性　323
非线性动态学　323
非平衡活性结构　280
非稳定　123
非平衡定　381,404
固定床反应器　337
固定再生　189
表面配合物　53
表面分子反应动态学　38
表面下的氧　348
表面扩散　254,260,262
表面爆炸　351
表面作用定律　259
表面等离子激发　158
表面半岛　51
表层　6,425
顶上配位　60
驻波　355
状态密度　271
组合化学　38
供与值　132
极限环　324,330
单颗粒扩散反应器　124
单态氧的表面减活　241
单态氧　232
单稳定态　323
受主　284
供主　284
奇异吸引子　324,365
陌生吸引子　324
环吸引体　334
波传播　337
孤独氧脉冲　357
相图　325,329
相平面　326
相变　280,305,337,348
相干扰　366
相干　311,314
相弛豫　275
相空间　324
相位差　114
相容性　71
活塞流　124
活化复合物　15
活度　68,415
活度系数　68
矩形脉冲　123
矩阵元　212
类体相　341
类岛　363
准稳态近似　65,257
准数　223
准立方(六方)　341
准平衡常数　416
准平衡状态　408
总体　363
总包反应　39
转动螺旋波　357
转换速率　65
转动对称数　69
转动惯量　69
转动模式　69
转动冷却　149
转动加热　150
转子
　二维　150
　自由转动　150
　制动　150
构型坐标　282
构型相互作用(CI)　57
顺电相　284

顺磁体　304
俘获　83,282
俘获截面　281
俘获时间　281
浓度花样　353
绝对活度　413
脉冲　123
脉冲再生　188
前沿　121,352
前体　91,254
前表面层　178
重叠积分　282
结点　334
振荡反应　321
振荡能　281
振荡子　216
振动相　273
振动相位移　273
振动模式　69,283
调变　323
调节　35,47
能量平衡　324
耗散结构　42,93,322,381,391,430
耗散机理　282
热力学冲击　412
热能化　91,174,203
热力学分支　391
热超音束　157
流变　6
流密度　382
流　103
离域　60
离子自由基　283
速率振荡　243
速率控制度　420
诱导　342,345
诱导偶极矩　165
偶极矩　165
偶极转移　211
效应
　滞后　327
　记忆　197
　二次集团　60
　多普勒　114
　补偿　78
　相消　257
　熔点降低　432
　隧道　153
变形波　216
配分函数　80
高通量筛选　38
紧束缚分子轨道近似　54
紧密堆积　341
酒石酸钾钠电体　304
起搏器　357
梯度　124,309,394
梯台　357
氧化加成　1
谐振动　166,208
谐振子　248
悬空键　211
混沌　323,337
混沌行为　323,366
混合型　324
移动波　355
移动能分子束　73
唯象关系　383
唯象系数　383
淌度　263
淌度参数　263,266
黏着　146
黏着系数　70,151,209,254
黏合结构　354
黏性应力张量　382
理论
　一阶微扰　208,209
　一阶激发　248
　化学吸附　22

分叉(分支) 391
电子 283
半导体催化 281,288
有效介质 55
过渡态 67
形式化学吸附 54
扰动 323
密度泛函 55
散射波 X_α 理论 54
集团 92
薄层构型 137
集总 64
集总动力学参数 72
高指数 345
弹性散射 145
强相互作用力 447
虚压 411
渗透性 413
偏微分方程 323
常微分方程 323
敏感度守恒 418
烯碳正离子 11,97
烷碳正离子 97
舷梯函数 123
寄生信号 232
裂缝 51,211
压力 51,160
传输 51
材料 51
模型 51
等离子体化学 108
等稳定点 361
量子化学计算 52
量化电子自旋 102
超混沌 366
超平衡能 186
超平衡浓度 192,308
超结构 260
超熵 389
缔合脱附 152
焦点 334
减活 108,115,145,200
嵌入维 366
嵌镶结构 294
最少原子共享原理 60
普适发展判据 389
催化剂
分子筛 11
仿生 13
杂多酸 11
担载型金属 6,336
金属 5
金属有机化合物 2
金属配合物 1
氧化物 9
锚定 2
酸 94
催化
仿生 13
多相 2
均相 1
烯烃聚合 2
催化循环 1,50,65,409
催化氧化 5
催化爆炸 438
催化腐蚀 90,93,197
微扰(化学) 325
微平面化 429
微观可逆性原理 16,256,386
微观反应动力学 39,46
微分方程组 323
微波放电 214,242
临界覆盖度 359
临界现象 437
临界尺寸(晶核) 296
禁带 281
溢流作用 316
源函数 188

铁电体 284,285
涨落 325,386,399
蜂窝状 321
稳定性 292,329,376,430
稳定的定态 323
稳态同位素瞬态动力学分析 137
增强作用 186
频率因子 282
耦合 334,384
耦合对泛函(CPF) 55
精细平衡 17
滞后现象 339
模型
  双能级 187
  平动 177
  电子振动 283
  电子镜面反射 208
  动力学能 47,64,155,207
  刚性非振动 153
  自由电子气 208
  岛 338
  真实 337
  氧化物 337
  通用 337
  谐振荡 206,337
熵 374,382
熵源强度 382
熵增加 322,375,383
碰撞解离 108
碰撞粉化 108
碰撞信管 104
撇乳器 104
鞍点 329
整体耦合 354
整体强迫 354
整体同步作用 323,354
激子 275
激发光谱 112
瞬时应答 123
螺旋体(转动) 358
覆盖度 24,42
键级守恒 54
键角 57
链点燃 195
镜面反射 107,146
Arrhenius 公式 29,444
Belousov-Zhabotinskii(B-Z)反应 321
Benard 花纹 378
Bodenstein 中间化合物 15
Boltzmann 有序原理 376
Broglie 波长 77
Brussel 体 332
Carberry 反应器 124
Clausius 表述 374
Curie 温度 305
Curie-Prigogine 对称性原理 385
de Donder 反应亲和力 392,402,405,407,413
Debye 温度 84,247
Einstein 涨落理论,关系式 386
Eucken 公式 247
Feigenbaum 方案 350,365
Firmi 能级 212
Fick 定律 374
Fisch-Tropsch 合成 33
Fitzhugh-Nagamo 方程 366
Fourier 定律,变换 365,374,384
Frank-Condon 因子 112
Frenkel 公式,缺陷 207,256,275
Fuzzy 模型 338
Gauss 函数 113,281
Gibbs 自由能 393
Ginzburg-Landan 方程 366
Green 函数 54
Hamilton 算子 208,211,217,270
Helmholtz 圈,自由能 297,376
Heisenberg 测不准原理 114
Heitler-London 因子 112

Hopf 分叉 324
Hugen-Watoon 机理 64
Jackson-Mott 变形波 216
Knudsen 定律,方程,调节系数 103,107,124,137,138,147,200
Kramers 模型 262
Landau-Teller 理论 248
Langmuir-Hinshelwood 机理 33,39,64,76,81,170,212,254
Laplace 算子 203,269
Liesegang 环 310,322
Lewis 酸碱 95,96
Lotka-Vol'ter 自催化体系 399
London-Taylor 理论 216
Lyapunov 指数,函数,稳定性 265,329,387
Maxwell-Boltzmann 分布 77,84,101,103,146,147
Monte Carlo 模拟 63
Morse 位能 270,273
Muffin Tin 位能 54
Neel 温度 304
Newton 定律 374
Ohm 定律 384
Onsager 倒易关系 385
Oregonator 模型 333
Pauli 排斥效应 55
Rebinder 效应 289
Renold 准数 223
Rideal Eley 机理 78,81,171,254,321
Roginskii-Zeldovic 方程 259
Rutherford 反向散射 341
Stern-Gerlach 实验 102
Turing 分叉 332,353,363